

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 11 月 4 日 (04.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/095612 A1

(51) 国際特許分類⁷: H01M 4/02, 4/38, 4/04, 10/40, 4/64

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016186

(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 17 日 (17.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2003-117833 2003 年 4 月 23 日 (23.04.2003) JP

特願2003-278615 2003 年 7 月 23 日 (23.07.2003) JP

特願2003-282294 2003 年 7 月 30 日 (30.07.2003) JP

特願2003-290726 2003 年 8 月 8 日 (08.08.2003) JP

特願2003-327893 2003 年 9 月 19 日 (19.09.2003) JP

特願 2003-360938

2003 年 10 月 21 日 (21.10.2003) JP

特願2003-403528 2003 年 12 月 2 日 (02.12.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属
鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒141-8584 東京都品川区大崎 1 丁目
1 1 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安田 清隆 (YA-
SUDA, Kiyotaka) [JP/JP]; 〒362-0021 埼玉県上尾市原
市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内
Saitama (JP). 坂口 善樹 (SAKAGUCHI, Yoshiki) [JP/JP];
〒362-0021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3-2 三井金属
鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 武者 信一
(MUSHA, Shinichi) [JP/JP]; 〒362-0021 埼玉県上尾市

原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所
内 Saitama (JP). 土橋 誠 (DOBASHI, Makoto) [JP/JP]; 〒
362-0021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱
業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 茂出木 暁宏
(MODEKI, Akihiro) [JP/JP]; 〒362-0021 埼玉県上尾市
原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所
内 Saitama (JP). 松島 智善 (MATSUSHIMA, Tomoyoshi)
[JP/JP]; 〒362-0021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3-2 三
井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 本田
仁彦 (HONDA, Hitohiko) [JP/JP]; 〒362-0021 埼玉県上
尾市原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社総合研
究所内 Saitama (JP). 田口 文雄 (TAGUCHI, Takeo)
[JP/JP]; 〒362-0021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3-2
三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI, Osamu); 〒107-0052 東京都
港区赤坂一丁目 8 番 6 号 赤坂 H K N ビル 6 階 Tokyo
(JP).

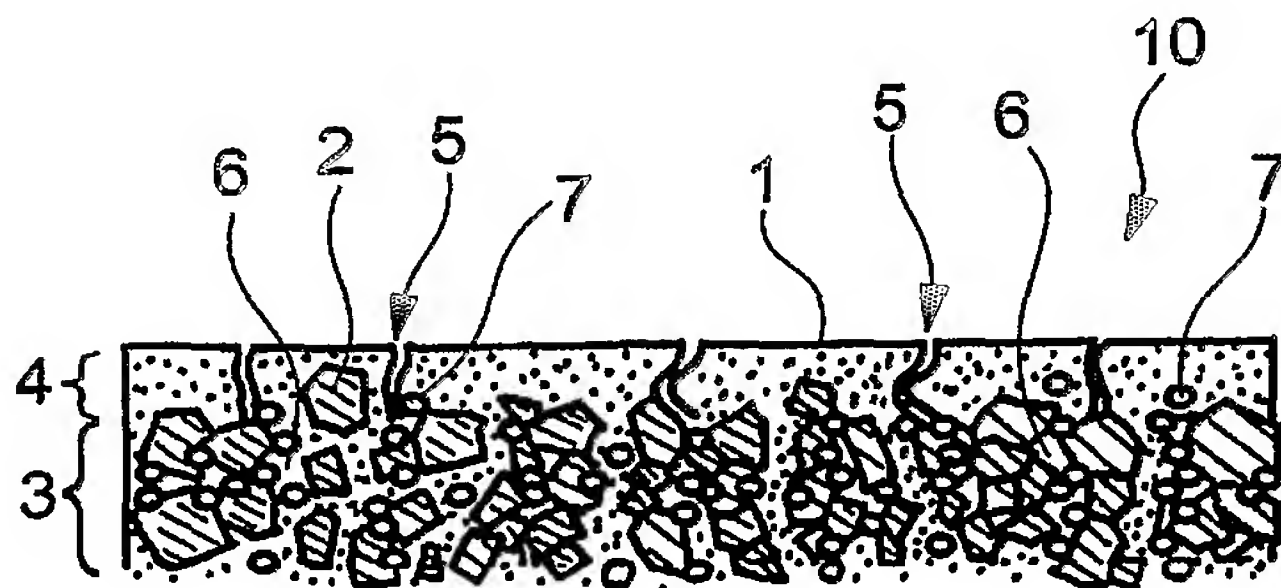
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS,
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特
許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッ

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, METHOD FOR MAN-
UFACTURING SAME AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池用負極及びその製造方法並びに非水電解液二次電池



surface layers is preferably 0.3-10 μ m.

(57) Abstract: A negative electrode for nonaqueous
electrolyte secondary batteries is disclosed. The
negative electrode comprises a pair of collecting
surface layers whose surfaces are in contact with an
electrolytic solution and at least one active material
layer intervening between the surface layers and
containing active material particles which have a high
lithium compound forming power. It is preferable
that the material constituting the surfaces permeates
throughout the active material layer in the thickness
direction so that the surfaces are electrically connected
with each other, whereby the electrode has a current
collecting function as a whole. The thickness of the

(57) 要約: 非水電解液二次電池用負極を開示する。負極は、表面が電解液と接する一対の集電用表面層と、該表面
層間に介在されたリチウム化合物の形成能の高い活物質の粒子を含む少なくとも一層の活物質層とを備えている。
前記面を構成する材料が前記活物質層の厚み方向全域に亘って浸透して両面が電氣的に導通しており、電極全体が
一体として集電機能を有していることが好ましい。前記表面層はその厚みが好ましくは0.3~10 μ mである。

WO 2004/095612 A1



パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明 細 書

非水電解液二次電池用負極及びその製造方法並びに非水電解液二次電池

技術分野

本発明はリチウムイオン二次電池などの非水電解液二次電池用負極に
5 関する。更に詳しくは充放電の初期段階から充放電容量が高く、また集
電性が高く、更にリチウムイオンの吸脱蔵に起因する活物質の脱落が防
止されサイクル寿命が向上し、その上エネルギー密度の高い非水電解液
二次電池を得ることができる負極に関する。また本発明は、該負極の製
造方法及び該負極を用いた非水電解液二次電池に関する。

10 背景技術

リチウムイオン二次電池は、そのエネルギー密度が他の二次電池と比
較して格段に高いことから、携帯電話やノートパソコンなどの電源とし
て使用されている。近年、携帯用電気・電子機器の高性能化が急速に加
速し、それらの消費電力も著しい増加傾向にある。そのような要求を満
15 たすためには、電源用二次電池のさらなる高容量化が必須である。現状
のリチウムイオン二次電池では、正極にリチウム含有酸化物が使用さ
れ、負極にリチウムイオンを結晶構造の層間内に貯蔵することのできる
炭素系材料（グラファイト）が使用されている。現在の実用リチウム二
次電池は、これらの材料の有する理論容量値に達しつつあり、高容量の
20 新規電極材料の創出が期待されている。

そこで、グラファイトの5～10倍の容量ポテンシャルを有している
S n系合金やS i系合金の開発が活発になされている。例えば、銅箔な
どの導電性金属箔を集電体とし、ケイ素やケイ素合金を含む活物質粒子
と、銅や銅合金などの導電性金属粉末との混合物を、集電体の表面上で
25 非酸化性雰囲気下に焼結して得られるリチウム二次電池用負極が提案さ

れている（特開 2 0 0 2 - 2 6 0 6 3 7 号公報参照）。また、銅箔などの導電性金属箔を集電体とし、その上に電解めっき法でスズ薄膜からなる活物質層を形成し、その上に電解めっき法で銅の薄層を形成したリチウム二次電池用負極も提案されている（特開 2 0 0 2 - 2 8 9 1 7 8 号公報参照）。

しかし特開 2 0 0 2 - 2 6 0 6 3 7 号公報記載の負極においては、活物質粒子が電解液にさらされていることから、リチウムイオンの吸脱蔵に起因する活物質の粒子の膨張収縮に起因して該活物質粒子の脱落が起こりやすく、電池のサイクル寿命が低下しやすい。またこの負極における集電体は、1 0 ~ 1 0 0 μm といった比較的厚いものなので、負極全体に占める活物質の割合が低くそれに起因してエネルギー密度を高めることが容易でない。特開 2 0 0 2 - 2 8 9 1 7 8 号公報記載の負極においては、スズ薄膜の活物質層を覆う銅の薄層はその厚みが 0 . 0 1 ~ 0 . 2 μm と極薄のものであり島状に分布しているので、活物質層の大部分が電解液にさらされている。従って、特許文献 1 記載の負極と同様に、リチウムイオンの吸脱蔵に起因する活物質の脱落が起こりやすい。

この他に、リチウムと合金を作らない金属元素からなる集電部の一面に、リチウムと合金を作る金属元素を含有する層を形成し、この層の上に、リチウムと合金を作らない金属元素の層を形成してなる負極が提案されている（特開平 8 - 5 0 9 2 2 号公報参照）。この公報によれば、電池の充放電に起因して、リチウムと合金を作る金属元素を含有する層が微粉化することを、この構成の負極によって抑えることができるとされている。しかし前記文献の実施例の記載によれば、最表面に形成されているリチウムと合金を作らない金属元素の層はその厚みが 5 0 nm と極めて薄いので、該層が、リチウムと合金を作る金属元素を含有する層の表面を十分に被覆していない可能性がある。その場合、リチウムと合金を作る金属元素を含有する層が電池の充放電に起因して微粉化する

と、その脱落を十分に抑えることができない。逆にリチウムと合金を作
らない金属元素の層が、リチウムと合金を作る金属元素を含有する層の
表面を完全に被覆している場合、該層が、リチウムと合金を作る金属元
素を含有する層へ電解液が流通することを妨げてしまい十分な電極反応
5 が起こりづらくなってしまふ。このような相反する機能を両立させる技
術は未だ提案されていない。

これとは別に、リチウムイオン二次電池用の集電体として、表面に適
度の凹凸を形成したものや、厚さ方向に貫通する微細孔を形成したもの
が知られている。例えば、厚み方向に貫通する連通孔が三次元網目構造
10 をなして形成されている多孔質電解金属箔からなる集電体が提案されて
いる（特開平 8 - 2 3 6 1 2 0 号公報参照）。この金属箔は、ドラムカ
ソード体の表面に金属を電析してその金属箔層を形成し、それをドラム
カソード体から剥離して電解金属箔にする際に、剥離後に露出したドラ
ムカソード体の表面に、少なくとも厚みが 1 4 n m である酸化皮膜を形
15 成し、その上に電解金属箔形成することで製造される。しかしこの金属
箔の開孔率や開孔径は、ドラムカソード体に形成する酸化皮膜の厚さに
依存し、しかもこの酸化皮膜は常に箔とともに少しずつ剥がれていくの
で、開孔率や開孔径の制御が困難である。また、開孔径が比較的小さい
上に三次元網目構造を有しているので、箔の表裏にそれぞれ塗布される
20 活物質ペーストどうしが直接接触することが難しい。従ってペーストと
箔との密着性を向上させるには限界があると考えられる。

前記の金属箔の有する問題点を解決すべく、本出願人は先に、平面方
向平均粒径 1 ~ 5 0 μ m の銅粒子を互いに平面的に接合するように電析
によって形成した多孔質銅箔であって、光透過率が 0 . 0 1 % 以上であ
25 ると共に、箔を形成する際に陰極面側であった表面の表面粗度とその反
対側の表面の表面粗度との差が R_z で 5 ~ 2 0 μ m の範囲にある多孔質
銅箔を提案した（国際公開第 0 0 / 1 5 8 7 5 号パンフレット参照）。

この銅箔をリチウムイオン二次電池の集電体として用いると、（イ）電解液が流通しやすくなり、限られた量の電解液を均一に活物質へ浸透させることができる、（ロ）充放電中における Li イオンや電子の授受を妨げにくくなる、（ハ）表面に適度の凹凸を有しているので、活物質との密着性に優れている、という有利な効果が奏される。しかしこの多孔質銅箔の製造方法では、ドラム状カソード体に銅を電析した後、該カソード体から剥離された状態の該銅箔に各種の加工が施されることから、銅箔の状態が不安定になり、ハンドリング性が良好とは言えず、大量生産が容易ではない。また、この多孔質銅箔を集電体として用い、その各面に負極合剤を塗布してなる非水電解液二次電池用負極においては、リチウムの吸脱蔵に起因して負極活物質が脱落しやすくなり、サイクル特性が低下しやすいという問題がある。

発明の開示

従って本発明は、前述した従来技術が有する種々の欠点を解消し得る非水電解液二次電池用負極及びその製造方法並びに非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

本発明者らは鋭意検討した結果、活物質の層を、集電体としても機能する2つの表面層で挟むことによって、リチウムの吸脱蔵に起因する活物質の脱落が防止されると共に集電機能を維持しつつ電極全体に占める活物質の占める割合が高められることを知見した。

本発明は、表面が電解液と接する一対の集電用表面層と、該表面層間に介在されたリチウム化合物の形成能の高い活物質の粒子を含む少なくとも一層の活物質層とを備えていることを特徴とする非水電解液二次電池用負極を提供することにより前記目的を達成したものである。本発明の負極には、後述する図1に示す実施形態のものと、図8に示す実施形態のものが包含される。図1に示す実施形態の負極は、心材としての

導電性金属箔層を具備しないものであり、図 8 に示す実施形態の負極は、心材としての導電性金属箔層を具備するものである。

また本発明は、前記負極の好ましい製造方法として、

キャリア箔上に活物質の粒子を含む導電性スラリーを塗布して活物質層を形成し、

該活物質層が形成された該キャリア箔を、金属材料を含むめっき浴中に浸漬して電解めっきを行い、該活物質層を含む電極を形成し、

然る後、該電極を該キャリア箔から剥離分離することを特徴とする非水電解液二次電池用負極の製造方法を提供するものである。

10 また本発明は前記負極の好ましい製造方法の別法として、

表面に多数の陽イオン交換基を有するキャリア樹脂を金属イオン含有液で処理して該陽イオン交換基の金属塩を生成させ、該金属塩を還元してキャリア樹脂の前記表面に触媒核となる前記金属の被膜を形成し、該被膜上にリチウム化合物の形成能の低い金属材料を電解めっきして一方の集電用表面層を形成し、該集電用表面層の上に活物質の粒子を含む導電性スラリーを塗布して活物質層を形成し、該活物質層の上にリチウム化合物の形成能の低い金属材料を電解めっきして他方の集電用表面層を形成し、然る後、前記キャリア樹脂を剥離又は溶解により前記一方の集電用表面層から分離することを特徴とする非水電解液二次電池用負極の製造方法を提供するものである。

更に本発明は、前記負極を備えることを特徴とする非水電解液二次電池を提供するものである。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の負極の第 1 の実施形態の要部を拡大して示す模式図である。

図 2 は、本発明の負極の一実施形態の表面を示す電子顕微鏡写真像である。

図 3 は、本発明の負極の他の実施形態の表面を示す電子顕微鏡写真像である。

5 図 4 (a) ~ 図 4 (d) は、図 1 に示す負極の製造方法の一例を示す工程図である。

図 5 (a) 及び図 5 (b) はそれぞれ、図 4 (a) ~ 図 4 (d) に示す方法で製造された負極の断面構造を示す電子顕微鏡写真像である。

10 図 6 (a) ~ 図 6 (f) は、本発明の負極の製造方法の別の例を示す工程図である。

図 7 (a) ~ 図 7 (e) は、集電用表面層の形成方法の別の例を示す工程図である。

図 8 は、本発明の負極の第 2 の実施形態の要部を拡大して示す模式図である。

15 図 9 は、実施例 2 - 1 で得られた負極の断面の電子顕微鏡写真像である。

図 10 (a) 及び図 10 (b) はそれぞれ、実施例 3 - 1 で得られた集電用表面層の走査型電子顕微鏡写真像及び光を透過させた状態での写真像である。

20 図 11 (a) 及び図 11 (b) はそれぞれ、実施例 3 - 1 で得られた負極について測定された、キャリア箔から剥離した表面層側の充電特性及び被覆めっき側の充電特性を示すグラフである。

図 12 は、実施例 2 - 1 並びに比較例 2 - 1 及び 2 - 2 で得られた電極についての充放電サイクル数と放電容量との関係を示すグラフである。
25

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の非水電解液二次電池用負極をその好ましい実施形態に

基づき説明する。図 1 には、本発明の負極の第 1 の実施形態の要部を拡大した模式図が示されている。なお図 1 においては、負極の一方の面側のみが示されており他方の面側は示されていないが、他方の面側の構造もほぼ同様となっている。

5 本実施形態の負極 10 は、非水電解液と接する表裏一對の面である第 1 の面 1 及び第 2 の面（図示せず）を有している。負極 10 は、両面間にリチウム化合物の形成能の高い活物質の粒子 2 を含む活物質層 3 を備えている。活物質層 3 は、該層 3 の各面にそれぞれ形成された一對の集電用表面層（一方の集電用表面層は図示せず）4 によって連続的に被覆
10 されている。各表面層 4 は、第 1 の面 1 及び第 2 の面をそれぞれ含んでいる。また図 1 から明らかなように負極 10 は、従来の負極、例えば先に述べた特許文献 1 及び 2 に記載の負極に用いられてきた集電体と呼ばれる集電用の厚膜導電体（例えば金属箔）を有していない。

集電用表面層 4 は、本実施形態の負極 2 における集電機能を担っている。また表面層 4 は、活物質層 3 に含まれる活物質がリチウムイオンを吸脱蔵することによる該活物質の膨張収縮に起因して脱落することを防止するためにも用いられている。表面層 3 は、非水電解液二次電池の集電体となり得る金属から構成されている。特にリチウム二次電池の集電体となり得る金属から構成されていることが好ましい。そのような金属
20 としては例えば、リチウム化合物の形成能の低い金属材料が挙げられる。具体的には銅、ニッケル、鉄、コバルト又はこれらの金属の合金などが挙げられる。これらの金属のうち銅及びニッケル或いはそれらの合金を用いることが特に好適である。電極 10 の強度を高める観点からはニッケルを用いることが好ましい。また負極 10 のフレキシビリティを
25 高める観点からは銅を用いることが好ましい。2つの表面層は、その構成材料が同じであってもよく、或いは異なってもよい。「リチウム化合物の形成能が低い」とは、リチウムと金属間化合物若しくは固溶体

を形成しないか、又は形成したとしてもリチウムが微量であるか若しくは非常に不安定であることを意味する。

各表面層 4 は、従来の電極に用いられている集電用の厚膜導電体よりもその厚みが薄いものである。具体的には 0.3 ~ 10 μm 程度、特に
5 1 ~ 5 μm 程度の薄層であることが好ましい。これによって、必要最小限の厚みで活物質層 3 をほぼ万遍なく連続的に被覆することができる。その結果、活物質の粒子 2 の脱落を防止することができる。またこの程度の薄層とすること、及び集電用の厚膜導電体を有していないことで、
10 負極全体に占める活物質の割合が相対的に高くなり、単位体積当たり及び単位重量当たりのエネルギー密度を高めることができる。従来の負極では、負極全体に占める集電用の厚膜導電体の割合が高かったので、エネルギー密度を高めることに限界があった。前記範囲の薄い表面層 4 は、後述するように電解めっきによって形成されることが好ましい。なお 2 つの表面層 4 はその厚みが同じでもよく、或いは異なってもよい。
15 い。

先に述べた通り、2 つの表面層 4 は第 1 の面 1 及び第 2 の面をそれぞれ含んでいる。これらの面は本実施形態の電極における最外面をなしている。本実施形態の負極 10 が電池に組み込まれた場合、第 1 の面及び第 2 の面は電解液と接する面となり電極反応に関与する。これとは対照的に、従来の負極における集電用の厚膜導電体は、その両面に活物質層が
20 形成されている場合には電解液と接することはなく電極反応に関与せず、また片面に活物質層が形成されている場合であっても一方の面しか電解液と接しない。つまり本実施形態の負極 10 には、従来の負極で用いられていた集電用の厚膜導電体が存在せず、負極の最外面に位置する
25 層、即ち表面層 4 が電極反応に関与すると共に集電機能と活物質の脱落を防止する機能とを兼ねている。

第1の面1及び第2の面をそれぞれ含む各表面層4は何れも集電機能を有しているので、本実施形態の負極10を電池に組み込んだ場合には、何れの表面層4にも電流取り出し用のリード線を接続することができるという利点がある。

- 5 図1に示すように負極10は、第1の面1及び第2の面において開孔し且つ活物質層3と通ずる多数の微細空隙5を有している。微細空隙5は各集電用表面層4の厚さ方向へ延びるように該表面層4中に存在している。微細空隙5が形成されていることで、非水電解液が活物質層3へ十分に浸透することができ、活物質の粒子2との反応が十分に起こる。
- 10 微細空隙5は、表面層4を断面観察した場合にその幅が約 $0.1\mu\text{m}$ から約 $10\mu\text{m}$ 程度の微細なものである。微細であるものの、微細空隙5は非水電解液の浸透が可能な程度の幅を有している。尤も非水電解液は水系の電解液に比べて表面張力が小さいことから、微細空隙5の幅が小さくても十分に浸透が可能である。微細空隙5は、後述する種々の方法
- 15 で形成することが可能である。好ましくは表面層4を電気めっきで形成する際に同時に形成される。

- 第1の面1及び第2の面を電子顕微鏡観察により平面視したとき、少なくとも一方の面における微細空隙5の平均開孔面積は、好ましくは $0.1\sim 100\mu\text{m}^2$ であり、更に好ましくは $0.1\sim 50\mu\text{m}^2$ であり、
- 20 一層好ましくは $0.1\sim 20\mu\text{m}^2$ であり、更に一層好ましくは $0.5\sim 10\mu\text{m}^2$ 程度である。この範囲の開孔面積とすることで、非水電解液の十分な浸透を確保しつつ、活物質の粒子2の脱落を効果的に防止することができる。また充放電の初期段階から充放電容量を高めることができる。活物質の粒子2の脱落を一層効果的に防止する観点から、前記
- 25 の平均開孔面積は、活物質の粒子2の最大断面積の $0.1\sim 50\%$ 、特に $0.1\sim 20\%$ であることが好ましい。活物質の粒子2の最大断面積とは、活物質の粒子2の粒径(D_{50} 値)を測定し、該粒子2を、 D_{50} 値

の直径を有する球とみなしたときの最大断面積をいう。

第1の面1及び第2の面のうち、平均開孔面積が前記の範囲を満たす面を電子顕微鏡観察により平面視したときに、観察視野の面積に対する微細空隙5の開孔面積の総和の割合（この割合を開孔率という）は、0.1～20%であり、好ましくは0.5～10%である。この理由は微細空隙5の開孔面積を前記の範囲内とすることと同様の理由である。更に同様の理由により、第1の面1及び第2の面のうち、平均開孔面積が前記の範囲を満たす面を電子顕微鏡観察により平面視したときに、どのような観察視野をとっても、 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ の正方形の視野範囲内に1個～2万個、特に10個～1千個、とりわけ50個～500個の微細空隙5が存在していることが好ましい（この値を分布率という）。図2には、本発明の負極の一例の表面を電子顕微鏡観察して撮影した写真が示されている。図2において、黒い小斑点が微細空隙5の開孔である。なお図2は、後述する実施例1に従い製造された負極を観察対象として撮影されたものである。また図3には、本発明の負極の他の例の表面を電子顕微鏡観察して撮影した写真が示されている。

図2及び図3に示す通り電子顕微鏡観察によって微細空隙5の有無は確認できるが、微細空隙5はその幅が極めて小さいことから、場合によっては電子顕微鏡観察でも明確にその存在の有無が判定できないことがある。そのような場合に微細空隙5の有無を判定する方法として、本発明では次の方法を採用している。微細空隙5の有無の判定対象となる負極を用いて電池を構成し充放電を一回行う。その後に負極断面を電子顕微鏡観察して、充放電前と断面構造が変化している場合には、充放電前の負極には微細空隙5が形成されていると判断する。充放電前と断面構造が変化している原因は、充放電前の負極に存在している微細空隙5を通じて非水電解液が活物質層3に到達し、非水電解液中のリチウムイオンと活物質の粒子2との反応が起こった結果によるものだからである。

第1の面1及び第2の面間に位置する活物質層3は、リチウム化合物の形成能の高い活物質の粒子2を含んでいる。該活物質としては、例えばシリコン系材料やスズ系材料、アルミニウム系材料、ゲルマニウム系材料が挙げられる。活物質層3は2つの表面層4によって被覆されているので、活物質がリチウムイオンを吸脱蔵することに起因して脱落することが効果的に防止される。活物質の粒子2は微細空隙5を通じて電解液と接することができるので、電極反応が妨げられることもない。

活物質の粒子2はその最大粒径が好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下である。また粒子2の粒径を D_{50} 値で表すと $0.1\sim 8\mu\text{m}$ 、特に $1\sim 5\mu\text{m}$ であることが好ましい。最大粒径が $50\mu\text{m}$ 超であると、粒子2の脱落が起こりやすくなり、電極の寿命が短くなる場合がある。粒径の下限値に特に制限はなく小さいほど好ましい。粒子2の製造方法に鑑みると、下限値は $0.01\mu\text{m}$ 程度である。粒子2の粒径は、マイクロトラック、電子顕微鏡観察（SEM観察）によって測定される。

負極全体に対する活物質の量が少なすぎると電池のエネルギー密度を十分に向上させにくく、逆に多すぎると活物質の脱落が起こりやすくなる傾向にある。これらを勘案すると、活物質の量は負極全体に対して好ましくは $5\sim 80$ 重量%であり、更に好ましくは $10\sim 50$ 重量%、一層好ましくは $20\sim 50$ 重量%である。

活物質層3の厚みは、負極全体に対する活物質の量の割合や活物質の粒径に応じて適宜調節することができ、本実施形態においては特に臨界的なものではない。一般には $1\sim 100\mu\text{m}$ 、特に $3\sim 40\mu\text{m}$ 程度である。活物質層3は、後述するように、活物質の粒子2を含む導電性スラリーを塗布することによって形成されることが好ましい。

表面層 4 及び活物質層 3 を含む負極全体の厚みは、負極の強度やエネルギー密度を高めること考慮すると、 $2 \sim 50 \mu\text{m}$ 、特に $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

活物質層 3 においては、第 1 の面 1 及び第 2 の面をそれぞれ含む各表面層 4 を構成する材料が活物質層 3 の厚み方向全域に亘って浸透していることが好ましい。そして浸透した該材料中に活物質の粒子 2 が存在していることが好ましい。つまり活物質の粒子 2 は負極 10 の表面に実質的に露出しておらず表面層 4 の内部に包埋されていることが好ましい。これによって、活物質層 3 と表面層 4 との密着性が強固なものとなり、活物質の脱落が一層防止される。また活物質層 3 中に浸透した前記材料を通じて表面層 4 と活物質との間に電子伝導性が確保されるので、電氣的に孤立した活物質が生成すること、特に活物質層 3 の深部に電氣的に孤立した活物質が生成することが効果的に防止され、集電機能が保たれる。その結果、負極としての機能低下が抑えられる。更に負極の長寿命化も図られる。このことは、活物質として半導体であり電子伝導性の乏しい材料、例えばシリコン系材料を用いる場合に特に有利である。このことから明らかなように、本実施形態の負極は、金属発泡体中に活物質粒子を担持させて、該発泡体の両面に電解めっきを施してなる従来の電極とはその構造が全く相違するものである。かかる金属発泡体を用いた従来の電極では、活物質の粒子を金属発泡体の骨格構造に十分に密接させることが容易ではないので、電子伝導性を高めにくく、活物質の性能を十分に活用することが容易ではない。

集電用表面層 4 を構成する材料は、活物質層 3 をその厚み方向に貫いており、両表面層 4 とつながっていることが好ましい。それによって 2 つの表面層 4 は前記材料を通じて電氣的に導通することになり、負極全体としての電子伝導性が一層高くなる。つまり本実施形態の負極 10 は、負極全体が一体として集電機能を有する。集電用表面層 4 を構成す

る材料が活物質層の厚み方向全域に亘って浸透して両表面層同士がつながっていることは、該材料を測定対象とした電子顕微鏡マッピングによって求めることができる。集電用表面層 4 を構成する材料を、活物質層中に浸透させるための好ましい方法は後述する。

5 活物質層 3 における活物質の粒子 2 の間には、表面層 4 の構成材料で完全に満たされているのではなく、該粒子間に空隙 6 が存在していることが好ましい（この空隙は、集電用表面層 4 に形成された微細空隙 5 とは異なるものであることに留意すべきである）。この空隙 6 の存在によって、活物質の粒子 2 がリチウムを吸脱蔵して膨張収縮することに起因す
10 る応力が緩和される。この観点から、活物質層 3 における空隙 6 の割合は 5 ～ 30 体積％程度、特に 5 ～ 9 体積％程度であることが好ましい。空隙 6 の割合は、電子顕微鏡マッピングによって求めることができる。後述するように活物質層 3 は活物質の粒子 2 を含む導電性スラリーを塗布し乾燥させることによって形成されることから、活物質層 3 には自ず
15 と空隙 6 が形成される。従って空隙 6 の割合を前記範囲にするためには、例えば活物質の粒子 2 の粒径、導電性スラリーの組成、スラリーの塗布条件を適切に選択すればよい。またスラリーを塗布乾燥して活物質層 3 を形成した後、適切な条件下でプレス加工して空隙 6 の割合を調整してもよい。

20 活物質層 3 中には活物質の粒子 2 に加えて導電性炭素材料又は導電性金属材料の粒子 7 が含まれていることが好ましい。これによって負極 10 に電子伝導性が一層付与される。この観点から活物質層 3 中に含まれる導電性炭素材料又は導電性金属材料の粒子 7 の量は 0.1 ～ 20 重量％、特に 1 ～ 10 重量％であることが好ましい。導電性炭素材料として
25 ては例えばアセチレンブラックやグラファイトなどの粒子が用いられる。これらの粒子の粒径は 40 μm 以下、特に 20 μm 以下であることが、電子伝導性の一層付与の点から好ましい。該粒子の粒径の下限値に

特に制限はなく小さいほど好ましい。該粒子の製造方法に鑑みると、その下限値は $0.01 \mu\text{m}$ 程度となる。

次に活物質の詳細について説明する。活物質として先に述べたシリコン系材料やスズ系材料が用いられる場合、該シリコン系材料又はスズ系材料の粒子としては、例えばイ) シリコン単体又はスズ単体の粒子、ロ) 少なくともシリコン又はスズと炭素との混合粒子、ハ) シリコン又はスズと金属との混合粒子、ニ) シリコン又はスズと金属との化合物粒子、ホ) シリコン又はスズと金属との化合物粒子と、金属の粒子との混合粒子、ヘ) シリコン単体又はスズ単体の粒子の表面に金属が被覆されてなる粒子などが挙げられる。ロ)、ハ)、ニ)、ホ) 及びヘ) の粒子を用いると、イ) のシリコン単体又はスズ単体の粒子を用いる場合に比べて、リチウムの吸脱蔵に起因するシリコン系材料の微粉化が一層抑制されるという利点がある。また半導体であり電子伝導性の乏しいシリコンに電子伝導性を付与できるという利点がある。

特に、シリコン系粒子又はスズ系粒子がロ) の少なくともシリコン又はスズと炭素との混合粒子からなる場合には、サイクル寿命が向上すると共に負極容量が増加する。この理由は次の通りである。炭素、特に非水電解液二次電池用負極に用いられているグラファイトは、リチウムの吸脱蔵に寄与し、 300 mAh/g 程度の負極容量を有し、しかもリチウム吸蔵時の体積膨張が非常に小さいという特徴を持つ。一方、シリコンは、グラファイトの10倍以上である 4200 mAh/g 程度の負極容量を有するという特徴を持つ。反面シリコンは、リチウム吸蔵時の体積膨張がグラファイトの約4倍に達する。そこで、シリコン又はスズとグラファイトのような炭素とを所定の比率でメカニカルミリング法などを用い混合・粉砕して、粒径が約 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の均質に混合された粉末とすると、リチウム吸蔵時のシリコン又はスズの体積膨張がグラファイトによって緩和されて、サイクル寿命が向上し、また $1000 \sim 3000$

00mAh/g程度の負極容量が得られる。シリコン又はスズと炭素との混合比率は、シリコン又はスズの量が10～90重量%、特に30～70重量%、とりわけ30～50重量%であることが好ましい。一方、炭素の量は90～10重量%、特に70～30重量%、とりわけ70～50重量%であることが好ましい。組成がこの範囲内であれば、電池の高容量化及び負極の長寿命化を図ることができる。なお、この混合粒子においては、シリコンカーバイドなどの化合物は形成されていない。

シリコン系粒子又はスズ系粒子がロ)の粒子からなる場合、該粒子は、シリコン又はスズ及び炭素に加えて他の金属元素を含む、3種以上の元素の混合粒子であってもよい。金属元素としてはCu、Ag、Li、Ni、Co、Fe、Cr、Zn、B、Al、Ge、Sn、In、V、Ti、Y、Zr、Nb、Ta、W、La、Ce、Pr、Pd及びNdからなる群から選択される1種類以上の元素が挙げられる（以下これらの元素を総称して添加金属という）。

シリコン系粒子又はスズ系粒子が、ハ)のシリコン又はスズと金属との混合粒子である場合、該混合粒子に含まれる金属としては、前述した添加金属の1種又は2種以上が挙げられる。これらの添加金属のうち、Cu、Ag、Ni、Co、Ceが好ましく、特に電子伝導性に優れ且つリチウム化合物の形成能の低さの点から、Cu、Ag、Niを用いることが望ましい。また添加金属としてLiを用いると、活物質中に予め金属リチウムが含まれることになり、不可逆容量の低減、充放電効率の向上、及び体積変化率の低減によるサイクル寿命向上等の利点が生ずるので好ましい。ハ)のシリコン又はスズと金属との混合粒子においては、シリコン又はスズの量が30～99.9重量%、特に50～95重量%、とりわけ85～95重量%であることが好ましい。一方、添加金属の量は0.1～70重量%、特に5～50重量%、とりわけ5～15重量%であることが好ましい。組成がこの範囲内であれば、電池の高容量化及

び負極の長寿命化を図ることができる。

ハ) のシリコン又はスズと金属との混合粒子は例えば次に述べる方法で製造することができる。先ず、シリコン粒子又はスズ粒子及び添加金属の金属粒子を混合し、粉砕機によってこれらの粒子の混合及び粉砕を
5 同時に行う。粉砕機としてはアトライター、ジェットミル、サイクロンミル、ペイントシェイカ、ファインミルなどを用いることができる。粉砕前のこれらの粒子の粒径は20～500 μm 程度であることが好ましい。粉砕機による混合及び粉砕によってシリコン又はスズと添加金属とが均一に混ざり合った粒子が得られる。粉砕機の運転条件を適切にコン
10 トロールすることで得られる粒子の粒径を例えば40 μm 以下となす。これによってハ) の混合粒子が得られる。

シリコン系粒子又はスズ系粒子が、ニ) のシリコン又はスズと金属との化合物粒子である場合、該化合物は、シリコン又はスズと金属との合金を含み、1)シリコン又はスズと金属との固溶体、2)シリコン又はスズ
15 と金属との金属間化合物、或いは3)シリコン単相若しくはスズ単層、金属単相、シリコン若しくはスズと金属との固溶体、シリコン若しくはスズと金属との金属間化合物のうちの二相以上の相からなる複合体の何れかである。前記金属としては、ハ) のシリコン又はスズと金属との混合
20 粒子に含まれる添加金属と同様のものを用いることができる。ニ) の化合物粒子におけるシリコン又はスズと金属との組成は、ハ) の混合粒子と同様にシリコン又はスズの量が30～99.9重量%で、金属の量が0.1～70重量%であることが好ましい。更に好ましい組成は、化合物粒子の製造方法に応じて適切な範囲が選択される。例えば該化合物
25 急冷法を用いて製造する場合、シリコン又はスズの量は40～90重量%であることが望ましい。一方、添加金属の量は10～60重量%であることが好ましい。

前記化合物がシリコン又はスズと金属との三元系以上の合金である場合には、先に述べた二元系合金に更にB、Al、Ni、Co、Sn、Fe、Cr、Zn、In、V、Y、Zr、Nb、Ta、W、La、Ce、Pr、Pd及びNdからなる群から選択される元素が少量含まれていてもよい。これによって、微粉化が抑制されるという付加的な効果が奏される。この効果を一層高めるため、これらの元素はシリコン又はスズと金属との合金中に0.01～10重量%、特に0.05～1.0重量%含まれていることが好ましい。

ニ) のシリコン又はスズと金属との化合物粒子が合金粒子である場合、該合金粒子は、例えば以下に説明する急冷法によって製造されることが、合金の結晶子が微細なサイズとなり且つ均質分散されることにより、微粉化が抑制され、電子伝導性が保持される点から好ましい。この急冷法においては、先ずシリコン又はスズと、添加金属とを含む原料の溶湯を準備する。原料は高周波溶解によって溶湯となす。溶湯におけるシリコン又はスズと添加金属との割合は前述した範囲とする。溶湯の温度は1200～1500℃、特に1300～1450℃とすることが急冷条件との関係で好ましい。鑄型鑄造法を用いてこの溶湯から合金を得る。即ち、該溶湯を銅製又は鉄製の鑄型に流し込んで、急冷されたシリコン系合金又はスズ系合金のインゴットを得る。このインゴットを粉砕し篩い分けして、例えば粒径40μm以下のものを本発明に供する。

この鑄型鑄造法に代えてロール鑄造法を用いることもできる。即ち、溶湯を高速回転する銅製のロールにおける周面に対して射出する。ロールの回転速度は、溶湯を急冷させる観点から回転数500～4000rpm、特に1000～2000rpmとすることが好ましい。ロールの回転速度を周速で表す場合には、8～70m/sec、特に15～30m/secであることが好ましい。前述の範囲の温度の溶湯を、前述範囲の速度で回転するロールを用いて急冷することで、冷却速度は10

$10^3 \text{ K} / \text{sec}$ 以上、特に $10^4 \text{ K} / \text{sec}$ 以上という高速になる。射出された溶湯はロールにおいて急冷されて薄体となる。この薄体を粉碎、篩い分けして例えば粒径 $40 \mu\text{m}$ 以下のものを本発明に供する。この急冷法に代えて、ガスアトマイズ法を用い、 $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$ の溶湯に、
5 アルゴンなどの不活性ガスを $5 \sim 100 \text{ atm}$ の圧力で吹き付けて微粒化及び急冷して所望の粒子を得ることもできる。更に別法として、アーク溶解法やメカニカルミリングを用いることもできる。

活物質の粒子が、ホ)のシリコン又はスズと金属との化合物粒子と、金属の粒子との混合粒子である場合、該化合物粒子としては、先に述べた二)の化合物粒子と同様の粒子を用いることができる。一方、金属の
10 粒子としては、先に述べたハ)の混合粒子に用いられる金属の粒子と同様のものを用いることができる。化合物粒子に含まれる金属元素と、金属の粒子を構成する金属元素とは同種でも異種でもよい。特に、化合物粒子に含まれる金属元素がニッケル、銅、銀又は鉄であり、金属の粒子
15 を構成する金属元素がニッケル、銅、銀又は鉄であると、活物質層中にこれらの金属のネットワーク構造が形成されやすくなる。その結果、電子伝導性の向上、活物質粒子の膨張収縮による脱落の防止等という有利な効果が奏されるので好ましい。この観点から、化合物粒子に含まれる金属元素と金属の粒子を構成する金属元素とは同種であることが好まし
20 い。ホ)の活物質粒子は、先に述べた二)の化合物粒子の製造方法と同様の方法によって先ず化合物粒子を得て、この化合物粒子と金属の粒子とを、先に述べたハ)の混合粒子の製造方法に従い混合することで得られる。化合物粒子中におけるシリコン又はスズと金属との割合は、先に述べた二)の化合物粒子中における両者の割合と同様とすることができる。また化合物粒子と金属の粒子との割合は、先に述べたハ)の混合粒子
25 中におけるシリコン又はスズの粒子と金属の粒子との割合と同様とすることができる。これら以外でホ)の活物質粒子に関して特に説明しない

点については、先に述べたハ)の混合粒子又はニ)の化合物粒子に関して詳述した説明が適宜適用される。

シリコン系粒子又はスズ系粒子が、ヘ)のシリコン単体又はスズ単体の粒子の表面に金属が被覆されてなる粒子(この粒子を金属被覆粒子という)である場合、被覆金属としては、先に述べたハ)やニ)の粒子に含まれる添加金属、例えば銅などと同様のものが用いられる(但しLiを除く)。金属被覆粒子におけるシリコン又はスズの量は70~99.9重量%、特に80~99重量%、とりわけ85~95であることが好ましい。一方、銅を始めとする被覆金属の量は0.1~30重量%、特に1~20重量%、とりわけ5~15重量%であることが好ましい。金属被覆粒子は例えば無電解めっき法を用いて製造される。この無電解めっき法においては、先ずシリコン粒子又はスズ粒子が懸濁されており且つ銅を始めとする被覆金属とを含むめっき浴を用意する。このめっき浴中において、シリコン粒子又はスズ粒子を無電解めっきして該シリコン粒子又はスズ粒子の表面に前記被覆金属を被覆させる。めっき浴中におけるシリコン粒子又はスズ粒子の濃度は400~600 g/l程度とすることが好ましい。前記被覆金属として銅を無電解めっきする場合には、めっき浴中に硫酸銅、ロシエル塩等を含有させておくことが好ましい。この場合硫酸銅の濃度は6~9 g/l、ロシエル塩の濃度は70~90 g/lであることが、めっき速度のコントロールの点から好ましい。同様の理由からめっき浴のpHは12~13、浴温は20~30℃であることが好ましい。めっき浴中に含まれる還元剤としては、例えばホルムアルデヒド等が用いられ、その濃度は15~30 cc/l程度とすることができる。

25 活物質粒子7がシリコン含有粒子である場合には、該シリコン含有粒子が前記イ)~ホ)のうちのどのような形態であっても、その平均粒径(D_{50})が0.1~10 μm であり、特に0.3~8 μm 、とりわけ0.

8 ~ 5 μm であることが好ましい。つまりこの活物質粒子は小粒径の微細粒子である（以下、この活物質粒子を小粒径活物質粒子という）。小粒径活物質粒子を用いることで、負極からの活物質粒子の脱落が一層起こりにくくなり、負極の長寿命化が可能となる。更に詳細には、活物質
5 粒子は、リチウムの吸蔵・放出時に著しい体積変化を伴うため、次第に微結晶化あるいは微粉化する。それに起因してクラックが発生し、一部の活物質粒子の電気化学的接触が失われる。このことは、二次電池として重要な特性である「充放電サイクル特性」の低下の要因となる。そこで当初から小粒径の微細粒子を負極に用いることにより、充放電時にお
10 ける粒子の更なる微粉化を抑制し、充放電サイクル特性を改善している。なお小粒径活物質粒子の平均粒径が前記の範囲の下限值未満となると、粒子の酸化が起こりやすくなる。またそのような微細粒子は製造コストが高いものとなる。小粒径活物質粒子の粒径は、レーザー回折散乱法、電子顕微鏡観察（SEM観察）によって測定される。

15 小粒径活物質粒子はその表面積が大きいことから、比較的大粒径の粒子（例えば数十 μm のもの）に比べて酸化されやすい。活物質粒子が酸化されることは、「充放電サイクル特性」と同様に二次電池として重要な特性である「不可逆容量」増大の要因及び「充放電電流効率」低下の要因となる。具体的には、小粒径活物質粒子中に酸素が多量に含まれて
20 いると、電気化学的にインターカレートされたリチウムイオンが酸素原子と強固な結合を形成し、放電時にリチウムイオンが解離されなくなってしまう。従って、小粒径活物質粒子は、比較的大粒径の粒子よりも厳密に酸素濃度を管理する必要がある。具体的には小粒径活物質粒子は、含有している酸素の濃度が好ましくは2.5重量%未満となっており、
25 更に好ましくは1.5重量%以下、一層好ましくは1重量%以下となっている。これに対して比較的大粒径の粒子は表面積が大きいことから、酸化に対してそれほどシビアになる必要がない。小粒径活物質粒子

に含まれる酸素の濃度は低ければ低いほど好ましい。勿論酸素を全く含まないことが最も好ましいが、小粒径活物質粒子の製造方法に鑑みると現在到達可能な酸素濃度の最低値は0.005重量%程度である。小粒径活物質粒子の酸素濃度は、測定対象試料の燃焼を伴うガス分析法によって測定される。

小粒径活物質全体での含有酸素濃度が前記の値未満であることに加えて、該小粒径活物質粒子は、粒子の最表面における S_i の濃度が酸素の濃度の好ましくは1/2超となっており、更に好ましくは4/5以上、一層好ましくは10以上となっている。不可逆容量の増大及び充放電電流効率の低下は、小粒径活物質粒子における最表面の酸素濃度に主として左右されることが本発明者らの検討の結果判明した。その理由は、最表面に存在する酸素は、二次電池の充電の際にリチウムと反応しやすく、電池の特性を劣化させる原因となるからである。そこで、粒子の最表面における S_i の濃度と酸素の濃度との比率を前記のように規定したものである。小粒径活物質粒子における表面酸素濃度はX線光電子分光分析装置（ESCA）やオージェ電子分光分析装置（AES）などを始めとする各種表面状態分析装置によって測定される。

なお、前記イ）～ホ）の何れの方法を用いる場合にも、酸素が混入しないような条件、例えば不活性ガス雰囲気下で小粒径活物質粒子を製造することが好ましい。

小粒径活物質粒子が前記イ）～ホ）の何れであっても、該小粒径活物質粒子は所定の粉碎方法によって前述の範囲の平均粒径となされる。粉碎方法としては、乾式粉碎法及び湿式粉碎法が代表的なものである。乾式粉碎法においては例えばジェットミルなどが用いられる。一方、湿式粉碎法においては、ヘキサンやアセトンなどの有機溶媒を用いた粉碎溶媒中に粒子を分散させ、アルミナビーズやジルコニアビーズなどの粉碎

媒体を用いて粒子を粉砕する。

この粉砕操作によって小粒径活物質粒子が酸化される場合が多い。そこで、粉砕操作後の小粒径活物質粒子（この粒子の平均粒径 D_{50} は $0.1 \sim 10 \mu m$ となっている）を、エッチング液を用いてエッチングして
5 該粒子の表面に存在する酸化物を除去することが好ましい。これによって、小粒径活物質粒子全体の酸素濃度及び粒子最表面の酸素濃度を容易に前述した値以下とすることができる。エッチング液としては、例えば
HF、バッファード酸、 NH_4F 、 KOH 、 $NaOH$ 、アンモニア又は
ヒドラジンなどの水溶液が挙げられる。エッチングの程度は、エッチン
10 グ液の種類や濃度、エッチング液の温度、エッチング時間などによって適宜制御できる。これにより、小粒径活物質粒子全体の酸素濃度及び粒子最表面の酸素濃度を容易に前述した範囲内とすることができる。但し、本工程において粒子表面の酸化物を完全に除去すべきではない。その理由は、酸化物を完全に除去された粒子は、大気に曝露されたときに
15 急激に酸化されてしまうからである。そのため本工程では酸化物が適度に残留するようにエッチングの程度を調整することが好ましい。表面に酸化物が適度に残留している粒子は、エッチング後の該粒子の表面及び全体の酸素濃度を、大気に曝露された後でも概ね維持することができる。

20 例えばHFでエッチングする場合、濃度 $1 \sim 50$ 重量%程度のHF中に小粒径活物質粒子を投入し、室温で液を $5 \sim 30$ 分間程度攪拌することで、粒子最表面の酸素濃度を所望のレベルまで低下させることができる。 KOH や $NaOH$ でエッチングする場合には、濃度 $1 \sim 40$ 重量%程度の水溶液中に小粒径活物質粒子を投入し、室温で液を $5 \sim 120$ 分
25 間程度攪拌すればよい。アンモニアでエッチングする場合には、濃度 $1 \sim 20$ 重量%程度の水溶液中に小粒径活物質粒子を投入し、室温で液を $5 \sim 60$ 分間程度攪拌すればよい。 NH_4F でエッチングする場合には、

濃度 1 ～ 50 重量%程度の水溶液中に小粒径活物質粒子を投入し、室温で液を 5 ～ 60 分間程度攪拌すればよい。ヒドラジンでエッチングする場合には、濃度 1 ～ 50 重量%程度の水溶液中に小粒径活物質粒子を投入し、室温で液を 5 ～ 60 分間程度攪拌すればよい。

- 5 以上説明した小粒径活物質粒子を含む負極は、充放電を繰り返しても活物質粒子の微細化・微粉化の影響が少ない。その結果、充放電効率が改善され、また不可逆容量が低減し、充放電サイクル特性が向上する。また、小粒径活物質粒子中の酸素含有量を低下させることによっても、不可逆容量が低減し、また充放電効率が向上し、充放電サイクル特性が
- 10 向上する。

小粒径活物質粒子はその表面が金属薄膜で被覆されていてもよい。金属薄膜による被覆で小粒径活物質粒子の酸化が抑制され、不可逆容量の増大及び充放電電流効率の低下が効果的に防止される。また電子伝導性が向上し、充放電サイクル特性が一層改善される。

- 15 小粒径活物質粒子の酸化を効果的に抑制する観点及びLiとSiとの反応を効率的に行う観点から、金属薄膜はその厚みが0.005～4μm、特に0.05～0.5μmであることが好ましい。金属薄膜の厚みは例えばESCAやAESによって測定される。

- 20 金属薄膜を構成する金属としては、リチウム形成能の低い金属を用いることが好ましい。そのような金属としては例えばNi、Cu、Co、Fe、Ag又はAuが用いられ、特に酸化防止の点から、Ni、Co、Ag、Auを用いることが好ましい。これらの金属はそれぞれ単体で又は2種以上の組み合わせからなる合金として用いることができる。

金属薄膜で被覆された小粒径活物質粒子においては、金属薄膜と小粒

径活物質粒子との境界部における酸素濃度は、前述した小粒径活物質粒子に関して説明した通り、 S_i の濃度が酸素の濃度の $1/2$ 超となっている。なお、金属薄膜と小粒径活物質粒子との境界部は、金属薄膜で被覆された小粒径活物質粒子をAESによって分析し、金属薄膜を構成する金属の濃度が極小値となった部分と考える。

金属薄膜で被覆された小粒径活物質粒子の導電性を高める点からは、金属薄膜最表面の酸素濃度は低い方が好ましい。

金属薄膜で被覆された小粒径活物質粒子は好ましくは次の方法で製造される。まず、先に説明した小粒径活物質粒子の製造方法に従い、乾式粉砕法や湿式粉砕法によって粒子を所定の大きさに粉砕した後、該粒子の表面に存在する酸化物をエッチングにより除去する。エッチング後の粒子を十分に水洗し、次いで無電解めっき工程に付して、粒子表面に金属薄膜を被覆する。無電解めっきに先立ち、粒子表面に通常のセンシタイジング処理及びアクティベーション処理を施してもよい。無電解めっきの条件は、めっきする金属に応じて適宜適切に選択される。例えばNiめっきを行う場合の浴組成としては次のものが挙げられる。この場合、浴温は $40 \sim 60^\circ\text{C}$ 程度とし、浴のpHは $4 \sim 6$ 程度とする。めっき時間は $0.5 \sim 50$ 分とする。

	• $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$15 \sim 35 \text{ g} / \text{l}$
20	• $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$10 \sim 30 \text{ g} / \text{l}$
	• $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	$15 \sim 35 \text{ g} / \text{l}$
	• $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_2$	$5 \sim 15 \text{ g} / \text{l}$

小粒径活物質表面に形成される金属薄膜は粒子全体を完全に被覆していなくてもよい。例えば金属薄膜の厚さ方向に延びる多数の微細空隙が該金属薄膜に存在するように、該金属薄膜が粒子表面をほぼ均一に万遍

なく被覆していてもよい。これにより、微細空隙を通じて電解液が小粒径活物質粒子の内部に到達するので、シリコン含有粒子が本来示す電気化学的反応を確実に起こすことができる。或いは、金属薄膜は粒子を島状に被覆していてもよい。

5 次に本実施形態の負極の第1の好ましい製造方法を、図4（a）ないし図4（d）を参照しながら説明する。先ず図4（a）に示すようにキャリア箔11を用意する。キャリア箔11の材質に特に制限はない。キャリア箔11は導電性であることが好ましい。この場合、導電性を有していれば、キャリア箔11は金属製でなくてもよい。しかし金属製のキャリア箔11を用いることで、電極10の製造後にキャリア箔11を溶解・製箔してリサイクルできるという利点がある。リサイクルの容易性を考慮すると、キャリア箔11の材質は、後述する電解めっきによって形成される表面層4の材質と同じであることが好ましい。キャリア箔11は、本実施形態の負極10を製造するための支持体として用いられるものであることから、製造工程においてヨレ等が生じないような強度を有していることが好ましい。従ってキャリア箔11は、その厚みが10
10 ～50 μm 程度であることが好ましい。
15

キャリア箔11は例えば電解や圧延で製造することができる。圧延で製造することで、表面粗さの低いキャリア箔11を得ることができる。
20 表面粗さの低いキャリア箔11を用いることによって、後述する剥離層11aを形成しなくてもよくなるというメリットがある。一方キャリア箔11を電解によって製造することで、キャリア箔11の製造から負極10の製造までをインラインで行うことができる。インラインで行うことは、負極10の安定製造及び製造コストの低減の点から有利である。
25 電解によってキャリア箔11を製造する場合には、回転ドラムを陰極として用い、銅やニッケルなどの金属イオンを含む電解浴中で電解を行いドラム周面に金属を析出させる。析出した金属をドラム周面から剥離す

ることでキャリア箔 1 1 が得られる。

キャリア箔 1 1 の表面粗さが低い場合には、キャリア箔 1 1 の表面上に直接活物質層 3 を形成することができる。また図 4 (a) に示すように、キャリア箔 1 1 の一面に剥離層 1 1 a を形成し、その上に活物質層 3 を形成してもよい。剥離層 1 1 a を形成することで、剥離を一層首尾良く行うことができる。また、キャリア箔 1 1 に防錆効果を付与できるという利点もある。剥離層 1 1 a を形成するか否かにかかわらずキャリア箔 1 1 の表面粗さ R_a は $0.01 \sim 3 \mu m$ 、特に $0.01 \sim 1 \mu m$ 、とりわけ $0.01 \sim 0.2 \mu m$ であることが好ましい。この程度の低表面粗さであれば、剥離を首尾良く行うことができ、また剥離層 1 1 a を形成する場合には、厚みのムラのない剥離層 1 1 a を形成することができる。尤も、剥離層 1 1 a を形成する場合には、該剥離層 1 1 a によってキャリア箔 1 1 の表面粗さが減殺されるので、キャリア箔 1 1 a の表面粗さ R_a は前記の範囲よりも大きくても差し支えないこともある。

剥離層 1 1 a は、例えばクロムめっき、ニッケルめっき、鉛めっき、クロメート処理等によって形成される。また、特開平 1 1 - 3 1 7 5 7 4 号公報の段落 [0037] ~ [0038] に記載の窒素含有化合物や硫黄含有化合物、特開 2 0 0 1 - 1 4 0 0 9 0 号公報の段落 [0020] ~ [0023] に記載の窒素含有化合物や硫黄含有化合物と銅微細粒との混合物などによって形成されてもよい。これらのうち、剥離性が良好な点から、クロムめっき、ニッケルめっき、鉛めっき又はクロメート処理によって剥離層 1 1 a が形成されることが好ましい。この理由は、これらの処理等によって剥離層 1 1 a の表面に酸化物あるいは酸塩の層が形成され、この層は、キャリア箔 1 1 と後述する電解めっき層との密着性を低下させ剥離性を向上させる機能を有するからである。剥離層 1 1 a の厚みは $0.05 \sim 3 \mu m$ であることが、首尾良く剥離を行い得る点から好ましい。剥離層 1 1 a が形成された後の該剥離層 1 1 a の表面粗

さ R a は、キャリア箔 1 1 上に活物質層 3 を直接形成する場合と同様に、 $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ 、特に $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 、とりわけ $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

5 電解によって製造されるキャリア箔 1 1 は、その製造方法に起因してその一方の面が平滑な光沢面となっており、他方の面が凹凸のあるマット面となっている。つまり各面の表面粗さが互いに異なっている。光沢面は、電解におけるドラム周面に対向していた面であり、マット面は析出面である。本製造方法においてキャリア箔 1 1 に剥離層 1 1 a を形成する場合、光沢面及びマット面のどちらに剥離層 1 1 a を形成していてもよい。剥離性が良好であることを考慮すると、表面粗さの低い光沢面上に剥離層 1 1 a を形成することが好ましい。マット面上に剥離層 1 1 a を形成する場合には、例えば特開平 9 - 1 4 3 7 8 5 号公報に記載の電解液添加剤を用い電解を行い製造された箔を用いたり、剥離層 1 1 a の形成に先立ちマット面をエッチングすればよい。或いは圧延によって
10 マット面の表面粗さを低下させればよい。
15

次に図 4 (b) に示すように剥離層 1 1 a 上に、活物質の粒子を含む導電性スラリーを塗布して活物質層 3 を形成する。なお剥離層 1 1 a を形成しない場合にはキャリア箔 1 1 の表面に直接活物質層 3 を形成する。スラリーは、活物質の粒子、導電性炭素材料や導電性金属材料の粒子、結着剤及び希釈溶媒などを含んでいる。これらの成分のうち、結着剤としてはポリビニリデンフルオライド (P V D F)、ポリエチレン (P E)、エチレンプロピレンジエンモノマー (E P D M) などが用いられる。希釈溶媒としては N - メチルピロリドン、シクロヘキサンなどが用いられる。スラリー中における活物質の粒子の量は $14 \sim 40$ 重量%程度とすることが好ましい。導電性炭素材料又は導電性金属材料の粒子の
20 量は $0.4 \sim 4$ 重量%程度とすることが好ましい。結着剤の量は $0.4 \sim 4$ 重量%程度とすることが好ましい。また希釈溶媒の量は $60 \sim 85$
25

重量%程度とすることが好ましい。

スラリーの塗膜が乾燥して活物質層 3 が形成された後、該活物質層 3 が形成されたキャリア箔 1 1 を、リチウム化合物の形成能の低い金属材料を含むめっき浴中に浸漬して電解めっきを行う。めっき浴への浸漬に
5 よってめっき液が活物質層 3 内に浸入して、活物質層 3 と剥離層 1 1 a との界面にまで達し、その状態下に電解めっきが行われる。その結果、
(a) 活物質層 3 の内部、(b) 活物質層 3 の外面側（即ちめっき液と接している面側）及び (c) 活物質層 3 の内面側（即ち剥離層 1 1 a と対向している面側）において、リチウム化合物の形成能の低い金属材料
10 が析出して、各表面層 4 が形成されると共に表面層 4 を構成する材料が活物質層 3 の厚み方向全域に亘って浸透して図 1 に示す構造の負極 1 0 が得られる（図 4 (c) 参照）。

電解めっきの条件としては、例えばリチウム化合物の形成能の低い金属材料として銅を用いる場合、硫酸銅系溶液を用いるときには、銅の濃
15 度を 30 ～ 100 g / l、硫酸の濃度を 50 ～ 200 g / l、塩素の濃度を 30 ppm 以下とし、液温を 30 ～ 80 °C、電流密度を 1 ～ 100 A / dm² とすればよい。ピロ燐酸銅系溶液を用いる場合には、銅の濃度 2 ～ 50 g / l、ピロ燐酸カリウムの濃度 100 ～ 700 g / l とし、液温を 30 ～ 60 °C、pH を 8 ～ 12、電流密度を 1 ～ 10 A / d
20 m² とすればよい。これらの電解条件を適宜調節することで、表面層 4 を構成する材料が活物質層 3 の厚み方向全域に亘って浸透して両表面層 4 が電氣的に導通するようになる。更に、表面層 4 中に、先に述べた多数の微細空隙 5 が容易に形成される。

電解めっきによって表面層 4 に微細空隙 5 を形成する方法は、後述するプレス加工による微細空隙の形成に比べて外力が加わらない方法なので、表面層 4、ひいては負極 1 0 が損傷を受けることがないという利点
25

がある。表面層 4 の形成の際に微細空隙 5 が形成されるメカニズムは以下の通りであると本発明者らは推測している。即ち、活物質層 3 は活物質の粒子 2 を含む層であることから、活物質層 3 の表面はミクロの凹凸形状となっている。つまりめっきが成長しやすい活性サイトとそうでないサイトとが混在した状態となっている。このような状態の活物質層に電解めっきを行うと、めっきの成長にムラが生じ、表面層 4 の構成材料の粒子が多結晶状に成長していく。結晶の成長が進み、隣り合う結晶がぶつかりとその部分に空隙が形成される。このようにして形成された空隙が多数連なることによって微細空隙 5 が形成されると推測される。この方法によれば微細空隙 5 はその構造が極めて微細になる。

電極 10 が形成された後に、これをプレス加工して表面層 4 に微細空隙 5 を生じさせてもよい。十分な電子伝導性を得る観点から、プレス加工による圧密化は、プレス加工後の活物質層 3 と表面層 4 との厚みの総和が、プレス加工前の 90% 以下、好ましくは 80% 以下となるように行うことが好ましい。プレス加工には、例えばロールプレス機を用いることができる。プレス加工後の活物質層 3 には、先に述べた通り 5 ～ 30 体積% の空隙 6 が存在していることが好ましい。この空隙 6 の存在によって、充電時にリチウムを吸蔵して体積が膨張する場合に、その体積膨張に起因する応力が緩和される。このような空隙 6 はプレス加工の条件を前述のようにコントロールすればよい。この空隙 6 の値は、先に述べた通り電子顕微鏡マッピングによって求めることができる。

本製造方法においては、電解めっきを行うに先立ち、活物質層 3 をプレス加工してもよい（このプレス加工を、先に述べたプレス加工と区別する意味で前プレス加工と呼ぶ）。前プレス加工を行うことで、活物質層 3 と表面層 4 との剥離が防止され、また電極 10 の表面に活物質の粒子 2 が露出することが防止される。その結果、活物質の粒子 2 の脱落に起因する電池のサイクル寿命の劣化を防ぐことができる。更に、前プレ

ス加工を行うことで、表面層 4 を構成する材料の活物質 3 内への浸透の程度をコントロールできる（後述する実施例参照）。具体的には、プレス
5 の程度が大きいと活物質の粒子 2 間の距離が短くなり、表面層 4 を構成する材料が活物質 3 内へ浸透しづらくなる。逆にプレスの程度が小さいと活物質の粒子 2 間の距離が長くなり、表面層 4 を構成する材料が活物質 3 内へ浸透しやすくなる。前プレス加工の条件としては、前プレス加工後の活物質層 3 の厚みが、前プレス加工前の活物質層 3 の厚みの 95% 以下、特に 90% 以下となるような条件であることが好ましい。

最後に、図 4（d）に示すように、剥離層 11a の部分において電極
10 10 をキャリア箔 11 から剥離分離する。なお、図 4（d）では剥離層 11a がキャリア箔 11 側に残るように描かれているが、実際は剥離層 11a はその厚さや剥離処理剤の種類によってキャリア箔 11 側に残る場合もあれば、電極 10 側に残る場合もある。或いはこれら双方に残る場合もある。何れの場合であっても、剥離層 11a はその厚みが極めて
15 薄いので、得られる負極の性能に何ら影響はない。本製造方法に従い製造された負極の一例の構造を図 5（a）及び図 5（b）に示す。図 5（a）と図 5（b）とでは、使用した活物質の粒子径が異なり、図 5（b）における活物質の粒子径の方が、図 5（a）におけるそれよりも小さくなっている。

20 本製造方法によれば、活物質層 3 の形成操作を 1 回行うだけで、電極の両面を電極反応に用い得る負極 10 が得られる。従来の負極においては、電極の両面を電極反応に用いるためには、集電用の厚膜導電体の両面にそれぞれ活物質層を形成する必要があった。つまり活物質層の形成操作を 2 回行う必要があった。従って、本製造方法によれば負極の製造
25 効率が極めて向上する。

また本製造方法によれば、負極 10 を電池に組み込むまではこれをキ

キャリア箔 11 から剥離せず、組み込む直前においてキャリア箔 11 から剥離することで、薄くて皺になりやすい本実施形態の負極 10 を、ハンドリング性良く搬送することができるという利点もある。

負極の第 2 の好ましい製造方法を、図 6 (a) ないし図 6 (f) を参照しながら説明する。なお本製造方法に関し、特に説明しない点については、第 1 の製造方法に関する説明が適宜適用される。第 2 の製造方法が第 1 の製造方法と異なる点は、本製造方法においては、キャリア箔 11 上に活物質層 3 を形成するに先立ち、キャリア箔 11 上にリチウム化合物の形成能の低い金属材料を電解めっきして一方の集電用表面層 4a を形成し、該集電用表面層 4a の上に活物質層 3 を形成し、活物質層 3 の上にリチウム化合物の形成能の低い金属材料を電解めっきして他方の集電用表面層 4b を形成する点である。

先ず図 6 (a) に示すようにキャリア箔 11 を用意する。次に図 6 (b) に示すようにキャリア箔 11 の一面に薄い剥離層 11a を形成する。本製造方法においては光沢面およびマット面のどちらに剥離層 11a を形成してもよい。

剥離層 11a が形成されたら、図 6 (c) に示すように剥離層上に、リチウム化合物の形成能の低い金属材料を電解めっきして一方の表面層 4a を形成する。電解めっきの条件としては、第 1 の製造方法における電解めっきと同様の条件を用いることができる。この電解めっきによって、表面層 4a 中に先に述べた微細空隙を容易に形成することができる。引き続き、図 6 (d) に示すように表面層 4a 上に、活物質の粒子を含む導電性スラリーを塗布して活物質層 3 を形成する。導電性スラリーが塗布される表面層 4a の表面は析出面、つまりマット面であり、表面の粗度が高くなっている。このような表面状態になっている表面層 4a の表面に導電性スラリーを塗布することで、活物質の粒子と表面層 4

a との密着性が向上するという利点がある。

スラリーの塗膜が乾燥して活物質層 3 が形成された後、図 6 (e) に示すように該活物質層上にリチウム化合物の形成能の低い金属材料を電解めっきして他方の集電用表面層 4 b を形成する。電解めっきの条件としては、第 1 の製造方法における電解めっきと同様の条件を用いることができる。当該電解条件を適宜調節することで、表面層 4 b が形成される。また、表面層 4 b を構成する材料が活物質層 4 の厚み方向全域に亘って浸透して両表面層 4 a , 4 b が電氣的に導通するようになる。更に、表面層 4 b 中に、先に述べた多数の微細空隙が容易に形成される。表面層 4 b が形成された後に、活物質層 3 を表面層 4 a , 4 b ごとプレス加工して表面層 4 a , 4 b に微細空隙 5 を生じさせてもよい。また、活物質層 3 上に表面層 4 b を形成するに先立ち、活物質層 3 を前プレス加工してもよい。

最後に、図 6 (f) に示すようにキャリア箔 1 を表面層 4 a から剥離分離する。これによって負極 10 が得られる。

なお図 6 (a) ないし図 6 (f) に示す工程図は模式図であるため、各表面層 4 a , 4 b が活物質層 3 と明確に分離しており、負極 10 が 3 層構造であるように表されている。しかし実際には、各表面層 4 a , 4 b の構成材料が活物質層 3 内に浸透して両表面層 4 a , 4 b どうしがつながった状態になっていることに留意すべきである。

第 2 の製造方法の別法として、図 7 (a) ないし図 7 (e) に示す第 3 の製造方法を用いることもできる。第 3 の製造方法においては、第 2 の製造方法における図 6 (c) に示す集電用表面層 4 a を形成するに先立ち、集電用表面層 4 a の構成材料と異質の材料からなる被覆体を、キャリア箔 11 上に 0.001 ~ 1 μ m の厚さで形成し、その上に集電用

表面層の構成材料を電解めっきによって電析させて該集電用表面層 4 a を形成する。

5 先ず図 7 (a) に示すようにキャリア箔 1 1 を用意する。次に図 7 (b) に示すように、キャリア箔 1 1 の一面に、被覆体 2 2 を所定の手段によって被覆する。被覆前にキャリア箔 1 1 に酸洗浄等の前処理を施し、その表面を清浄にしておくことが好ましい。被覆体 2 2 は、表面層 4 a の形成面の電子伝導性を不均一な状態にすることで、表面層 4 a に多数の微細孔を形成するために用いられる。被覆体 2 2 は、その厚みが 0. 0 0 1 ~ 1 μ m、特に 0. 0 0 2 ~ 0. 5 μ m、とりわけ 0. 0 0 5 ~ 0. 10 2 μ m となるように形成されることが好ましい。この程度の厚みにすることで、被覆体 2 2 は、キャリア箔 1 1 の表面を不連続に、例えば島状に被覆することになるからである。被覆体 2 2 を不連続に形成することは、表面層 4 a に微細空隙 5 を一層容易に形成する点から有利である。なお図 7 (b) においては、理解の助けとするため、被覆体 2 2 の大き
15 さが強調されて描かれている。

被覆体 2 2 は、表面層 4 a の構成材料と異質の材料からなる。これによって後述する剥離工程において、キャリア箔 1 1 から表面層 4 a を首尾良く剥離することができる。特に被覆体 2 2 は、表面層 4 a の構成材料と異質の材料であって、且つ Cu、Ni、Co、Mn、Fe、Cr、
20 Sn、Zn、In、Ag、Au、C、Al、Si、Ti 及び Pd のうちの少なくとも 1 種類の元素を含んで構成されていることが好ましい。

被覆体 2 2 の形成方法に特に制限はない。例えば、表面層 4 a の形成方法との関係で、被覆体 2 2 の形成方法を選択することができる。具体的には、表面層 4 a を電解めっきで形成する場合には、被覆体 2 2 も電
25 解めっきで形成することが製造効率等の点から好ましい。尤も他の方法、例えば無電解めっき、スパッタリング法、物理気相蒸着法 (PVD)、

化学気相蒸着法（CVD）、ゾルゲル法又はイオンプレーティング法によって被覆体22を形成することも可能である。

電解めっきによって被覆体 2 2 を形成する場合には、被覆体 2 2 の構成材料に応じて適切なめっき浴やめっき条件が選択される。例えば被覆
5 体 2 2 をスズから構成する場合には、めっき浴として以下の組成を有するものや、ほうふっ化スズ浴を用いることができる。このめっき浴を用いる場合の浴温は 1 5 ~ 3 0 ℃程度であり、電流密度は 0 . 5 ~ 1 0 A / d m²程度であることが好ましい。

- | | | |
|----|-----------------------------------|-------------------|
| | ・ S n S O ₄ | 3 0 ~ 7 0 g / l |
| 10 | ・ H ₂ S O ₄ | 6 0 ~ 1 5 0 g / l |
| | ・ クレゾールスルホン酸 | 7 0 ~ 1 0 0 g / l |

先に述べた通り、被覆体 2 2 は、キャリア箔 1 1 における表面層 4 a の形成面の電子伝導性を不均一な状態にするために用いられる。従って、被覆体 2 2 の構成材料の電子伝導性がキャリア箔 1 1 の電子伝導性と大きく異なれば、被覆体 2 2 を形成することで表面層 4 a の形成面の電子伝導性が直ちに不均一な状態になる。例えば被覆体 2 2 の構成材料としてカーボンを用いるような場合である。一方、被覆体 2 2 の構成材料として、キャリア箔 1 1 と同程度の電子伝導性を有する材料、例えばスズ等を始めとする各種金属材料を用いた場合には、被覆体 2 2 の形成によつては、表面層 4 a の形成面の電子伝導性が直ちに不均一な状態とはならない。そこで、そのような材料から被覆体 2 2 を構成する場合には、被覆体 2 2 が形成されたキャリア箔 1 1 を、乾燥状態下に含酸素雰囲気、例えば大氣中にさらすことが好ましい。これによつて被覆体 2 2 の表面（及びキャリア箔 1 1 の露出面）を酸化させる（図 7（c）参照）。この操作によつて、表面層 4 a の形成面の電子伝導性が不均一な状態になる。この状態下に後述する電解めっきを行うと、被覆体 2 2 の表面と

キャリア箔 1 1 の露出面とで電析速度に差が生じ、表面層 4 a に微細空隙 5 を容易に形成することができる。酸化の程度は本発明において臨界的ではない。例えば、被覆体 2 2 が形成されたキャリア箔 1 1 を大気中に 1 0 ～ 3 0 分程度放置しておけば十分であることが本発明者らの検討
5 によって判明した。尤も被覆体 2 2 が形成されたキャリア箔 1 1 を強制的に酸化させることは妨げられない。

被覆体 2 2 が形成されたキャリア箔 1 1 を、含酸素雰囲気さらすときにこれを乾燥状態にする理由は、酸化を効率的に行うためである。例えば電解めっきによって被覆体 2 2 を形成した場合には、キャリア箔 1
10 1 をめっき浴から引き上げた後にドライヤ等を用いてこれを乾燥させ、次いで所定時間大気中に放置すればよい。被覆体 2 2 の形成方法としてスパッタリング法や各種蒸着法等の乾式法を用いる場合には乾燥操作は不要であり、被覆体 2 2 の形成後、そのまま大気中に放置しておけばよい。

15 被覆体 2 2 を酸化させた後、図 7 (d) に示すように、その上に剥離層 1 1 a を形成する。剥離層 1 1 a は、剥離工程においてキャリア箔 1 1 から表面層 4 a を首尾良く剥離するために形成されるものである。従って、剥離層 1 1 a を形成しなくても、微細空隙を有する表面層 4 a を形成することができる。

20 次に図 7 (e) に示すように、剥離層 1 1 a を形成した上に、表面層 4 a の構成材料を電解めっきによって電析させて表面層 4 a を形成する。形成された金属箔 4 には、多数の微細空隙が形成されている。なお図 7 (e) においては、被覆体 2 2 の頂点の位置に微細空隙が形成されているように描かれているが、これは便宜的なものであり、実際には、
25 被覆体 2 2 の頂点の位置に必ず微細空隙が形成される訳ではない。めっき浴やめっき条件は、表面層 4 a の構成材料に応じて適切に選択され

る。例えば表面層 4 a を Ni から構成する場合には、めっき浴として以下の組成を有するワット浴やスルファミン酸浴を用いることができる。これらのめっき浴を用いる場合の浴温は 40 ～ 70 °C 程度であり、電流密度は 0.5 ～ 2.0 A / dm² 程度であることが好ましい。

5	・ NiSO ₄ ・6H ₂ O	150 ～ 300 g / l
	・ NiCl ₂ ・6H ₂ O	30 ～ 60 g / l
	・ H ₃ BO ₃	30 ～ 40 g / l

第 3 の製造方法における表面層 4 a の形成は、次に述べる別法 1 及び別法 2 を用いても行うことができる。別法 1 においては、炭素質材料の
 10 粒子を含む塗工液、例えばペーストなどを用意する。炭素質材料としては例えばアセチレンブラックなどを用いることができる。炭素質材料はその平均粒径 D₅₀（レーザー回折散乱法及び走査型電子顕微鏡観察の併用によって測定）が 2 ～ 200 nm、特に 10 ～ 100 nm 程度であることが、微細空隙を容易に形成し得る点から好ましい。この塗工液を所
 15 定のキャリア箔 11 上に塗布する。塗布厚さは 0.001 ～ 1 μm、特に 0.05 ～ 0.5 μm 程度であることが好ましい。次いで塗膜上に、表面層 4 a の構成材料を電解めっきによって電析させて表面層 4 a を形成する。電解めっきの条件は第 3 の製造方法におけるそれと同様とすることができる。

20 別法 2 においては、まず表面層 4 a の構成材料を含むめっき浴を用意する。例えば表面層 4 a を Ni から構成する場合には、先に述べたワット浴やスルファミン酸浴を用意すればよい。このめっき浴に炭素質材料の粒子を加えて懸濁させる。炭素質材料としては別法 1 で用いられるものと同様のものを用いることができる。炭素質材料の粒径も別法 1 と同
 25 様とすることができる。めっき浴に懸濁させる炭素質材料の量は、0.5 ～ 50 g / l、特に 1 ～ 10 g / l 程度であることが、表面層 4 a に

微細空隙を容易に形成し得る点から好ましい。めっき浴を攪拌して炭素質材料を懸濁させた状態下に、キャリア箔 11 に対して電解めっきを行い表面層 4a の構成材料を電析させて表面層 4a を得る。

5 以上の各方法によって表面層 4a が形成された後は、第 2 の製造方法と同様の工程によって負極 10 が得られる。

10 以上説明した第 1 ないし第 3 の製造方法においては、活物質層 3 の形成後に電解めっきを行うに先立ち、先に述べた別法 1 に従い、平均粒径 D_{50} が $2 \sim 200 \text{ nm}$ の炭素質材料を含む塗工液を $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ の厚さで塗布し、その上に表面層 4b の構成材料を電解めっきによって電析させて表面層 4b を形成してもよい。これによって、表面層 4b にも、多数の微細空隙を一層容易に形成することができる。

15 本実施形態の負極は、次に述べる第 4 の製造方法によっても製造することができる。まず、表面に多数の陽イオン交換基を有するキャリア樹脂を金属イオン含有液で処理して該陽イオン交換基の金属塩を生成させる。陽イオン交換基を有するキャリア樹脂としては、例えばポリイミド樹脂の表面を水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリ水溶液で処理して、イミド環を開環して多数のカルボキシル基を生成させたものが挙げられる。アルカリ水溶液の濃度は $3 \sim 10 \text{ mol/l}$ 程度が適当である。アルカリ水溶液の処理温度は $20 \sim 70^\circ\text{C}$ 程度で、処理時間
20 は $3 \sim 10$ 分程度でよい。アルカリ水溶液で処理されたポリイミド樹脂は酸で中和されることが好ましい。なお、ポリイミド樹脂のアルカリ処理による開環及び金属被膜の形成の詳細は、特開 2001-73159 号公報に記載されている。

25 生成した金属塩を還元剤で還元する。還元剤としては水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸及びその塩などが挙げられる。還元によってキャ

リア樹脂の表面に触媒核となる前記金属の被膜が形成される。次いで該被膜上に電解めっきを行い一方の集電用表面層を形成する。引き続き表面層の上に活物質の粒子を含む導電性スラリーを塗布して活物質層を形成する。更に活物質層の更に電解めっきを行い他方の集電用表面層を形成する。然る後、キャリア樹脂を剥離するか又は有機溶剤を用いてキャリア樹脂を溶解して、該キャリア樹脂を一方の集電用表面層から分離する。これによって本実施形態の負極が得られる。なお、本製造方法に関し特に説明しない点については、先に述べた第1ないし第3の製造方法に関する説明が適宜適用される。

10 このようにして得られた本実施形態の負極10は、公知の正極、セパレータ、非水系電解液と共に用いられて非水電解液二次電池となされる。正極は、正極活物質並びに必要により導電剤及び結着剤を適当な溶媒に懸濁し、正極合剤を作製し、これを集電体に塗布、乾燥した後、ロール圧延、プレスし、さらに裁断、打ち抜きすることにより得られる。

15 正極活物質としては、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物等の従来公知の正極活物質が用いられる。セパレーターとしては、合成樹脂製不織布、ポリエチレン又はポリプロピレン多孔質フィルム等が好ましく用いられる。非水電解液は、リチウム二次電池の場合、支持電解質であるリチウム塩を有機溶媒に溶解した溶液からなる。リチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等が例示される。

20

次に、本発明の負極の第2の実施形態について図8を参照しながら説明する。本実施形態については、第1の実施形態と異なる点についてのみ説明し、特に説明しない点については、第1の実施形態に関して詳述した説明が適宜適用される。また、図8において、図1と同じ部材に同

25

じ符号を付してある。

図 8 に示すように本実施形態の負極は、厚さ方向の中央部に、芯材としての導電性金属箔層 8 を備えている。金属箔層 8 の各面には活物質層 3, 3 がそれぞれ形成されている。更に各活物質層 3, 3 被覆する集電
5 用表面層 4 a, 4 b がそれぞれ形成されている。

各活物質層 3, 3 においては、集電用表面層 4 a, 4 b を構成する材料が各活物質層 3, 3 の厚み方向全域に亘ってそれぞれ浸透している。活物質の粒子 2 は電極の表面に露出しておらず各表面層 4 a, 4 b の内部に包埋されている。各表面層 4 a, 4 b を構成する。集電用表面層 4
10 a, 4 b を構成する材料は、各活物質層 3, 3 をその厚み方向に貫いており金属箔層 8 とつながっている。それによって各表面層 4 a, 4 b は金属箔層 8 と電氣的に導通することになり、負極全体としての電子伝導性が一層高くなる。つまり本実施形態の負極も第 1 の実施形態の負極と同様に、負極全体が一体として集電機能を有する。

15 本実施形態における表面層 4 a, 4 b 及び活物質層 3, 3 の厚みは第 1 の実施形態と同様とすることができる。金属箔層 8 の厚みに関しては、負極全体の厚みを抑えてエネルギー密度を高める観点から、5 ~ 40 μm 、特に 10 ~ 20 μm であることが好ましい。同様の観点から、負極全体の厚みは 10 ~ 100 μm 、特に 20 ~ 60 μm であることが
20 好ましい。

本実施形態の負極の製造方法の概略を説明すると次の通りである。先ず金属箔層 8 の各面に活物質の粒子を含む導電性スラリーを塗布して活物質層をそれぞれ形成する。金属箔層 8 は予め製造しておいてもよく、
或いは本実施形態の負極の製造工程における一工程としてインラインで
25 製造されてもよい。金属箔層 8 がインラインで製造される場合、電解析

出によって製造されることが好ましい。スラリーの塗膜が乾燥して活物質層が形成された後、該活物質層が形成された金属箔層 8 を、リチウム化合物の形成能の低い金属材料を含むめっき浴中に浸漬し、その状態下に活物質層上に該導電性材料による電解めっきを行い表面層 4 a , 4 b
5 を形成する。この方法を用いることで、表面層 4 a , 4 b に多数の微細空隙を容易に形成することができる。また、表面層 4 a , 4 b を構成する導電性材料が活物質層の厚み方向全域に亘って浸透して、両表面層が金属箔層 8 と電氣的に導通する。

本発明は前記実施形態に制限されない。例えば前記実施形態において
10 は、集電用表面層 4 を構成する材料が活物質層 3 をその厚み方向に貫いて、両表面層 4 が電氣的に導通していたが、各表面層 4 の集電性を十分に確保できる限度において、両表面層 4 は電氣的に導通していなくてもよい。

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発
15 明の範囲はかかる実施例に制限されるものではない。以下の例中、特に断らない限り「%」は「重量%」を意味する。

〔実施例 1 - 1〕

(1) 活物質粒子の製造

シリコン 80%、ニッケル 20%を含む 1400℃の溶湯を、銅製の
20 鋳型に流し込んで、急冷されたシリコン-ニッケル合金のインゴットを得た。このインゴットをジェットミルで粉砕し篩い分けして活物質粒子を得た。この粒子の平均粒径 (D_{50} 値) は 5 μ m であった。

(2) スラリーの調製

以下の組成のスラリーを調製した。

25 ・ 前記 (1) で得られた活物質粒子 16%

- ・アセチレンブラック（粒径 0.1 μm ） 2 %
- ・結着剤（ポリピニリデンフルオライド） 2 %
- ・希釈溶媒（N-メチルピロリドン） 80 %

（３）剥離層の形成

- 5 電解によって得られた銅製のキャリア箔（厚さ 35 μm 、表面粗さ R_a 0.1 μm ）の表面をクロメート処理して厚さ 0.5 μm の剥離層を形成した（図 4（a）参照）。剥離層の表面粗さ R_a も 0.1 μm であった。

（４）活物質層の形成

- 10 キャリア箔における剥離層上に前記スラリーを塗工し乾燥させて活物質層を形成した（図 4（b）参照）。次いで 0.5 t / cm の圧力でロールプレス加工（前プレス加工）し活物質層を圧密化させた。このようにして得られた活物質層の厚みは 8 μm であった。

（５）集電用表面層の形成

- 15 活物質層が形成されたキャリア箔を、以下の組成を有するめっき浴中に浸漬し、電解めっきを行った。

- ・銅 50 g / l
- ・硫酸 60 g / l
- ・浴温 40 °C

- 20 電流密度を 20 A / dm² として 70 秒間電解めっきした後、キャリア箔をめっき浴から引き上げ負極を得た（図 4（c）参照）。キャリア箔と接する側の集電用表面層（以下、こちら側の表面層を第 1 表面層という）の厚さは 1 μm であり、キャリア箔と接しない側の集電用表面層（以下、こちら側の表面層を第 2 表面層という）の厚さは 1 μm であった。
- 25 た。

(6) キャリア銅箔の剥離

図4(d)に示すように、剥離層の部分において、負極をキャリア箔をから剥離した。これによって図1に示す構造の負極を得た。各表面層には、該表面層の表面において開孔し且つ活物質層と通ずる多数の微細空隙が存在していた。微細空隙の平均開孔面積及び開孔率は表1-1に示す通りであった。

[実施例1-2]

電解めっきの時間を60秒とした以外は実施例1-1と同様にして負極を得た。第1表面層の厚みは1 μm であり、第2表面層の厚みは0.5 μm であった。各表面層には、該表面層の表面において開孔し且つ活物質層と通ずる多数の微細空隙が存在していた。微細空隙の平均開孔面積及び開孔率は表1-1に示す通りであった。

[実施例1-3]

電解めっきの時間を130秒とした以外は実施例1-1と同様にして負極を得た。第1表面層の厚みは1 μm であり、第2表面層の厚みは5 μm であった。各表面層には、該表面層の表面において開孔し且つ活物質層と通ずる多数の微細空隙が存在していた。微細空隙の平均開孔面積及び開孔率は表1-1に示す通りであった。

[実施例1-4]

スラリー塗工後のロールプレス加工（前プレス加工）を1 t/cmの圧力で行い、且つ電解めっきの時間を50秒とした以外は実施例1-1と同様にして負極を得た。第1表面層の厚みは0.5 μm であり、第2表面層の厚みは0.5 μm であった。各表面層には、該表面層の表面において開孔し且つ活物質層と通ずる多数の微細空隙が存在していた。微細空隙の平均開孔面積及び開孔率は表1-1に示す通りであった。

〔実施例 1 - 5〕

スラリー塗工後のロールプレス加工（前プレス加工）を $1 \text{ t} / \text{cm}$ の圧力で行い、且つ電解めっきの時間を 120 秒とした以外は実施例 1 - 1 と同様にして負極を得た。第 1 表面層の厚みは $0.5 \mu\text{m}$ であり、第 2 表面層の厚みは $5 \mu\text{m}$ であった。各表面層には、該表面層の表面において開孔し且つ活物質層と通ずる多数の微細空隙が存在していた。微細空隙の平均開孔面積及び開孔率は表 1 - 1 に示す通りであった。

〔比較例 1 - 1〕

(1) スラリーの調製

以下の組成のスラリーを調製した。

・グラファイト粉末（粒径 $10 \mu\text{m}$ ）	16 %
・アセチレンブラック（粒径 $0.1 \mu\text{m}$ ）	2 %
・結着剤（ポリピニリデンフルオライド）	2 %
・希釈溶媒（N-メチルピロリドン）	80 %

(2) 厚さ $30 \mu\text{m}$ の銅箔の各面上に、調製されたスラリーそれぞれを塗工し乾燥させて活物質層を形成した。次いで $0.5 \text{ t} / \text{cm}$ の圧力でローラープレス加工し負極を得た。プレス加工後の各活物質層の厚みは $20 \mu\text{m}$ であった。

〔性能評価〕

実施例及び比較例で得られた負極を用いて以下の通り非水電解液二次電池を作製した。以下の方法で不可逆容量、最大容量が得られるまでに要したサイクル数（以下、最大容量が得られたサイクル数という）、最大容量が得られたサイクル数における重量あたり容量密度（以下、重量あたり最大容量密度という）、最大容量が得られたサイクル数における体積あたり容量密度（以下、体積あたり最大容量密度という）、50 サイクル時の容量維持率を測定した。これらの結果を以下の表 1 - 1 に示

す。

〔非水電解液二次電池の作製〕

対極として金属リチウムを用い、また作用極として前記で得られた負極を用い、両極をセパレーターを介して対向させた。更に非水電解液として LiPF_6 / エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶液（1 : 1 容量比）を用いて通常の方法によって非水電解液二次電池を作製した。

〔不可逆容量〕

不可逆容量（%）＝（1－初回放電容量／初回充電容量）×100
すなわち、充電したが放電できず、活物質に残存した容量を示す。

〔最大容量が得られたサイクル数〕

充放電を開始した後、最大の放電容量が得られたサイクル数を示す。初期の活性が悪い電極ほど最大容量が得られるサイクル数は大きくなる。

〔重量あたり最大容量密度〕

最大容量が得られたサイクル数における、負極重量あたりの放電容量を示す。単位は mAh/g である。なお一般には、活物質重量あたりの放電容量を示す場合が多いが、ここでは厚膜集電体を用いないことの優位性を明らかにするため負極重量あたりの放電容量を示した。

〔体積あたり最大容量密度〕

最大容量が得られたサイクル数における、負極体積あたりの放電容量を示す。単位は mAh/cm^3 である。なお一般には、活物質体積もしくは活物質層体積あたりの放電容量を示す場合が多いが、ここでは厚膜集電体を用いないことの優位性を明らかにするため負極体積あたりの放

電容量を示した。

〔50サイクル時の容量維持率〕

50サイクル時の容量維持率（％）＝50サイクル目の放電容量／最大放電容量×100

表1-1

	活物質	厚さ(μm)			平均開孔面積(μm ²)			開孔率(%)		不可逆容量(%)	最大容量が得られたサイクル数	重量あたり最大容量密度(mAh/g)	体積あたり最大容量密度(mAh/cm ³)	50サイクル時の容量維持率(%)
		第1表面層	第2表面層	負極全体	第1表面層	第2表面層	第1表面層	第2表面層						
実施例	1-1	Si80+Ni20	1	1	10	5	4	5.6	5.8	8	2	330	2300	98
	1-2	Si80+Ni20	1	0.5	10	4	16	5.3	15	8	1	370	2500	98
	1-3	Si80+Ni20	1	5	14	5	0.7	4.9	0.77	8	2	220	1600	99
	1-4	Si80+Ni20	0.5	0.5	9	13	15	14	16	7	1	380	2600	98
	1-5	Si80+Ni20	0.5	5	13	14	0.7	13	0.73	8	1	230	1700	99
比較例1-1	グラファイト	-	-	70	-	-	-	-	-	10	1	120	460	100

実施例

表 1 - 1 に示す結果から明らかなように、各実施例の負極は、不可逆容量が小さいことが判る。また最大容量が得られたサイクル数が小さく、充放電の初期段階から充放電容量が高いことが判る。また重量あたり及び体積あたりの容量密度が極めて高いことが判る。更に充放電を繰り返した後の容量維持率が高く、サイクル寿命が長くなることが判る。なお表には示していないが、各実施例の負極においては、各表面層を構成する材料が活物質層の厚み方向全域に亘って浸透して、両表面層が電気的に導通していた。また、活物質の粒子は負極の表面に実質的に露出しておらず表面層の内部に包埋されていた。

10 〔実施例 2 - 1 及び 2 - 2〕

(1) 剥離層の形成

厚さ 35 μm の電解銅箔をキャリア箔として用いた。このキャリア箔を、室温において 30 秒間酸洗液中で洗浄した。引き続き室温において 30 秒間純水洗浄した。次いで、40 $^{\circ}\text{C}$ に保たれた 3 g / l のカルボキシベンゾトリアゾール溶液中にキャリア箔を 30 秒間浸漬して図 6

(b) に示すように剥離層を形成した。更に、室温において 15 秒間純水洗浄した。

(2) 第 1 の表面層の形成 以下の浴組成を有するニッケルめっき浴にキャリア箔を浸漬させて電解を行い、図 6 (c) に示すように、極薄ニッケル箔からなる第 1 の表面層を形成した。第 1 の表面層は、キャリア箔における光沢面側に形成された剥離層上に形成した。電流密度は 5 A / dm^2 、浴温は 50 $^{\circ}\text{C}$ とした。陽極にはニッケル電極を用いた。電源は直流電源を使用した。第 1 の表面層の膜厚は実施例 2 - 1 においては 3 μm 、実施例 2 - 2 においては 1 μm とした。

25 ニッケルめっき浴組成

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 250 g / L

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 45 g / L

H_3BO_3 30 g / L

(3) 活物質層の形成

第1の表面層の形成後、30秒間純水洗浄を行い、次いで大気中で乾燥させた。次に、第1の表面層上に、活物質の粒子を含むスラリーを塗布して、図6(d)に示すように、膜厚15 μm の活物質層を形成した。活物質の粒子として、平均粒径 D_{50} が1.5 μm であるSi80%—Ni20%の組成を有する合金粉を用いた。スラリーは、活物質の粒子、ニッケル粉、アセチレンブラック及びポリビニリデンフルオライド（以下PVdFという）を含むものであった。スラリー組成は、活物質：ニッケル粉：アセチレンブラック：PVdF＝60：34：1：5であった。

(4) 第2の表面層の形成 図6(e)に示すように、活物質層上に、極薄ニッケル箔からなる第2の表面層を電解によって形成した。電解の条件は第1の表面層の形成条件と同様とした。但し膜厚が3 μm となるように電解を行った。

(5) 電極の剥離

このようにして得られた電極を、図6(f)に示すように、キャリア箔から剥離して本発明の負極とした。実施例2-1で得られた負極の断面の電子顕微鏡写真を図9に示す。

〔実施例2-3及び2-4〕

第1の表面層としての極薄銅箔を電解により形成した。浴組成は以下の通りであった。電流密度は20 A / dm^2 、浴温は40℃とした。陽極には寸法安定化アノードを用いた。電源は直流電源を使用した。第1の表面層の膜厚は実施例2-3においては3 μm 、実施例2-4におい

ては $1\ \mu\text{m}$ とした。次いで、第 1 の表面層を防錆処理する目的で、 25°C に保たれた $1\ \text{g}/1$ のベンゾトリアゾール溶液によって第 1 の表面層を 10 秒間処理した。これら以外は実施例 2-1 と同様にして負極を得た。

5 銅めっき浴組成

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$250\ \text{g}/\text{L}$
H_2SO_4	$70\ \text{g}/\text{L}$

〔実施例 2-5〕

実施例 2-1 で用いたスラリーと同様のスラリーを、厚さ $35\ \mu\text{m}$ の
 10 電解銅箔の各面に、厚さが各々 $15\ \mu\text{m}$ となるように塗工し、乾燥させて活物質層を形成した。次いで、実施例 2-1 と同様の浴組成を有するニッケルめっき浴に浸漬させて電解を行い、図 8 に示すように極薄ニッケル箔からなる表面層をそれぞれ形成した。電解の条件は実施例 2-1 と同様とした。各表面層の膜厚はそれぞれ $3\ \mu\text{m}$ とした。このようにして
 15 図 8 に示す負極を得た。

〔比較例 2-1〕

グラファイト粉末（平均粒径 $D_{50} = 10\ \mu\text{m}$ ）：アセチレンブラック（平均粒径 $D_{50} = 40\ \text{nm}$ ）：PVdF：N-メチルピロリドン = $16 : 2 : 2 : 80$ の混合比（重量比）のスラリーを調製した。厚さ $35\ \mu\text{m}$
 20 の銅箔の各面にスラリーを塗工し乾燥させて活物質層を形成した。次いで $0.5\ \text{t}/\text{cm}$ の圧力でローラープレス加工した。プレス加工後の活物質層の片面の厚さは $40\ \mu\text{m}$ であった。このようにして負極を得た。

〔比較例 2-2〕

実施例 2-1 で用いたスラリーと同様のスラリーを、厚さ $35\ \mu\text{m}$ の
 25 銅箔の各面に、厚さが各々 $15\ \mu\text{m}$ となるように塗工し、乾燥させて活

物質層を形成した。このようにして負極を得た。

〔性能評価〕

実施例及び比較例にて得られた負極を用い、以下の方法で非水電解液二次電池を作製した。この電池の最大負極放電容量、電池容量及び50
5 サイクル時の容量維持率を以下の方法で測定、算出した。これらの結果を以下の表2-1に示す。また、実施例2-1並びに比較例2-1及び2-2で得られた負極を作用極として用い、対極に金属リチウムを用いて非水電荷液二次電池を作製して、充放電サイクル数に対する放電容量の変化を測定した。その結果を図12に示す。

10 〔非水電解液二次電池の作製〕

実施例及び比較例で得られた負極を作用極とし、対極としてLiCoO₂を用い、両極をセパレーターを介して対向させた。非水電解液としてLiPF₆/エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合液
15 (1:1容量比)を用いて通常の方法によって非水電解液二次電池を作製した。

〔最大負極放電容量〕

最大容量が得られたサイクルにおける、活物質重量当たりの放電容量を測定した。単位はmAh/gである。

〔電池容量〕

20 負極の厚さ及び面積から体積を求め、単位体積当たりの容量を算出した。比較例2-1の電極を負極として用いた電池の容量を100とし、他の電池の容量を相対表示した。

〔50サイクル時の容量維持率〕

50サイクル目の放電容量を測定し、その値を2サイクル目以降の最大負極放電容量で除し、100を乗じて算出した。
25

表 2-1

	活物質組成	第 1 の表面層 材質/厚さ	第 2 の表面層 材質/厚さ	最大負極 放電容量 (mAh/g)	電池容量 (vs 比較例 1)	50 サイクル時の 容量維持率 (%)
実施例 2-1	Si ₈₀ Ni ₂₀	Ni/3 μm	Ni/3 μm	3150	150	98
実施例 2-2	Si ₈₀ Ni ₂₀	Ni/1 μm	Ni/3 μm	3130	160	96
実施例 2-3	Si ₈₀ Ni ₂₀	Cu/3 μm	Ni/3 μm	3120	150	95
実施例 2-4	Si ₈₀ Ni ₂₀	Cu/1 μm	Ni/3 μm	3120	160	88
実施例 2-5	Si ₈₀ Ni ₂₀	-	Ni/3 μm	3150	120	98
比較例 2-1	C	-	-	300	100	100
比較例 2-2	Si ₈₀ Ni ₂₀	-	-	3140	130	15

表 2-1 に示したように、各実施例で得られた電極を用いた二次電池は、各比較例で得られた電極を用いた二次電池よりも、最大負極放電容量、電池容量及び 50 サイクル時の容量維持率が高くなることが判る。また図 12 に示す結果から明らかなように、実施例 2-1 の負極は、充放電を繰り返しても放電容量が低下せず高いレベルを維持していることが判る。これに対し、比較例 2-1 の負極は、放電容量が極めて低いレベルである。比較例 2-2 の負極は、初期の放電容量は比較的高いレベルであるものの、充放電の繰り返しによって放電容量が急激に低下することが判る。なお、表には示していないが、電子顕微鏡観察の結果、実施例 2-1 ~ 2-4 の負極では、表面層の構成材料が活物質層の厚み方向の全域に亘って浸透し、両表面層が電氣的に導通していることが確認された。実施例 2-5 の負極では、表面層の構成材料が活物質層の厚み方向の全域に亘って浸透し、銅箔と電氣的に導通していることが確認された。更に実施例 2-1 ~ 2-5 の負極では、表面層に、該表面層の厚さ方向に延びる微細空隙が多数形成されていることを確認した。

〔実施例 3-1〕

電解によって得られた銅製のキャリア箔（厚さ $35\ \mu\text{m}$ ）を室温で 30 秒間酸洗浄した。引き続き室温で 30 秒間純水洗浄した。次いで以下の浴組成を有するスズめっき浴にキャリア箔を浸漬させて電解めっきを行いスズからなる被覆体を形成した。電流密度は $2\ \text{A/dm}^2$ 、浴温は $30\ ^\circ\text{C}$ とした。陽極にはスズ電極を用いた。電源は直流電源を用いた。被覆体は $20\ \text{nm}$ の厚さに形成した。めっき浴から引き上げた後、30 秒間純水洗浄して大気中で乾燥後、15 分間放置して被覆体の酸化を行った。

25	・ SnSO_4	$50\ \text{g/l}$
	・ H_2SO_4	$100\ \text{g/l}$
	・ クレゾールスルホン酸	$100\ \text{g/l}$

被覆体が形成されたキャリア箔を、40℃に保たれた3g/lのカルボキシベンゾトリアゾール溶液中に30秒間浸漬した。これにより剥離層形成処理を行った。剥離層形成処理後、溶液から引き上げて15秒間純水洗浄した。

- 5 次に以下の浴組成を有するワット浴にキャリア箔を浸漬させて電解めつきを行いニッケルからなる第1の表面層を形成した。電流密度は5 A/dm²、浴温は50℃とした。陽極にはニッケル電極を用いた。電源は直流電源を用いた。表面層は3μmの厚さに形成した。めつき浴から引き上げた後、30秒間純水洗浄して大気中で乾燥させた。このように
- 10 して得られた表面層の走査型電子顕微鏡写真及び光を透過させた状態での写真を図9(a)及び図9(b)に示す。

・NiSO ₄ ・6H ₂ O	250g/l
・NiCl ₂ ・6H ₂ O	45g/l
・H ₃ BO ₃	30g/l

- 15 次に、表面層上に負極活物質の粒子を含むスラリーを膜厚15μmになるように塗布し活物質層を形成した。活物質粒子はSi80wt%-Ni20wt%の組成を有する合金であり、平均粒径はD₅₀=1.5μmであった。スラリーの組成は、活物質：Ni粉：アセチレンブラック：ポリピニリデンフルオライド=60：34：1：5であった。

- 20 活物質層上に、平均粒径D₅₀が40nmの炭素質材料（アセチレンブラック）を含むペーストを膜厚0.5μmになるように塗布した。引き続き、この塗膜上に、前述した電解条件と同条件で電解めつきを行いニッケルからなる第2の表面層を形成した。表面層は3μmの厚さに形成した。

最後に、第1の表面層とキャリア箔とを剥離して、一対の表面層間に活物質層が挟持されてなる非水電解液二次電池用負極を得た。

〔性能評価〕

実施例で得られた負極について以下の方法で充電特性を評価した。その結果を図10(a)及び図10(b)に示す。図10(a)はキャリア箔から剥離した表面層側（第1の表面層側）の充電特性を示し、図10(b)は被覆めっき側（第2の表面層側）の充電特性を示す。また、実施例で得られた負極における第1及び第2の表面層に形成された微細空隙の直径及び存在密度を以下の方法で測定した。その結果を以下の表3-1に示す。

〔充電特性の評価方法〕

対極として金属リチウムを用い、また作用極として実施例で得られた電極を用い、両極をセパレーターを介して対向させた。非水電解液として LiPF_6 /エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶液（1：1容量比）を用い、通常の方法によって非水電解液二次電池を作製した。この電池を用い、充電条件 0.2 mA/cm^2 、電圧範囲 $0\sim 2.8\text{ V}$ にて評価を行った。

〔微細空隙の直径及び存在密度の測定方法〕

第1の表面層のみが形成されたキャリア箔から該表面層を剥離し、暗室にて表面層の裏側から光を透過させ、その状態下に表面層の写真を撮影した。その写真を画像解析することにより微細空隙の直径及び存在密度を求めた。

表 3 - 1

	第 1 の金属箔（キャリア箔剥離側）			第 2 の金属箔（被覆めっき側）		
	微細孔の存在密度 （個/cm ² ）		厚さ （μm）	微細孔の存在密度 （個/cm ² ）		厚さ （μm）
	微細孔の 直径 0.01 μm 以上 10 μm 以下	微細孔の 直径 10 μm 超 200 μm 以下		微細孔の 直径 0.01 μm 以上 10 μm 以下	微細孔の 直径 10 μm 超 200 μm 以下	
実施例 3-1	670	0	3	550	0	3

表 3 - 1 及び図 1 0 に示す結果から明らかなように、実施例の負極ではキャリア箔剥離側及び被覆めっき側ともに十分な容量が得られていることが判る。このことは、実施例の負極では第 1 及び第 2 の表面層を通じて電解液が活物質層に十分に供給されていることを意味している。

5 〔実施例 4 - 1〕

（1）活物質粒子の製造

シリコン 8 0 %、ニッケル 2 0 % を含む 1 4 0 0 ℃ の溶湯を、銅製の鑄型に流し込んで、急冷されたシリコン-ニッケル合金のインゴットを得た。このインゴットをジェットミルで粉砕し篩い分けして活物質粒子
10 を得た。得られた活物質粒子を 2 0 % の K O H 中に投入し、2 0 分間エッチングした。活物質粒子の平均粒径、総酸素濃度及び最表面 O / S i 比を表 4 - 1 に示す。

（2）スラリーの調製

以下の組成のスラリーを調製した。

- | | | |
|----|--------------------------|-------|
| 15 | ・ 前記（1）で得られた活物質粒子 | 1 6 % |
| | ・ アセチレンブラック（粒径 0 . 1 μm） | 2 % |

- ・結着剤（ポリビニリデンフルオライド） 2 %
- ・希釈溶媒（N-メチルピロリドン） 80 %

（３）第１の集電用表面層の形成

図６（ｂ）に示すように、厚さ $35\text{ }\mu\text{m}$ のキャリア銅箔上に、カルボキシベンゾトリアゾールからなる剥離層を形成した。次いで図６（ｃ）に示すように、剥離層上にNiめっきを施して厚さ $3\text{ }\mu\text{m}$ の第１の集電用表面層を形成した。

（４）活物質層の形成

図６（ｄ）に示すように、第１の集電用表面層上にスラリーを塗工し乾燥させた。乾燥後の塗工厚みは $10\text{ }\mu\text{m}$ であった。

（５）第２の集電用表面層の形成

図６（ｅ）に示すように、活物質層上にNiめっきを施して厚さ $3\text{ }\mu\text{m}$ の第２の集電用表面層を形成した。

（６）キャリア銅箔の剥離

図６（ｆ）に示すように、剥離層の部分においてキャリア銅箔を第１の集電用表面層から剥離した。これによって図１に示す構造の負極を得た。

〔実施例４－２〕

エッチング液としてKOHに代えてHFを用いた以外は実施例４－１と同様にして活物質粒子を得た。HFの濃度は5%、エッチング時間は10分であった。その後は実施例４－１と同様にして負極を得た。

〔実施例４－３〕

エッチング液としてKOHに代えて NH_4F を用いた以外は実施例１

と同様にして活物質粒子を得た。 NH_4F の濃度は5%、エッチング時間は10分であった。その後は実施例4-1と同様にして負極を得た。

〔実施例4-4〕

エッチング液として KOH に代えてヒドラジンを用いた以外は実施例
5 4-1と同様にして活物質粒子を得た。ヒドラジンの濃度は1%、エッチング時間は60分であった。その後は実施例4-1と同様にして負極を得た。

〔実施例4-5及び4-6〕

実施例4-1で得られた活物質粒子を Ni で無電解めっき処理して Ni
10 i 薄膜を形成した。 Ni 薄膜の厚みは表4-2に示す通りであった。その後は実施例4-1と同様にして負極を得た。無電解めっきの浴組成は以下の通りであった。

	・ $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25 g / l
	・ $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20 g / l
15	・ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	25 g / l
	・ $\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_2$	10 g / l

〔実施例4-7及び4-8〕

実施例4-2で得られた活物質粒子を Ni で無電解めっき処理して Ni
 i 薄膜を形成した。 Ni 薄膜の厚みは表4-2に示す通りであった。そ
20 の後は実施例4-1と同様にして負極を得た。無電解めっきの浴組成は実施例4-5と同様であった。

〔実施例4-9〕

実施例4-8で得られた活物質粒子を用い、実施例4-1と同様の方法によってスラリーを調製した。調製されたスラリーを、厚さ $18\text{ }\mu\text{m}$

の銅箔の各面に塗工し乾燥させた。乾燥後の活物質層の厚みはそれぞれ $10\ \mu\text{m}$ であった。活物質層が形成された銅箔を Ni めっき浴中に浸漬し、各活物質層上に Ni を電解めっきした。これによって図 8 に示す構造の負極を得た。

5 〔性能評価〕

各実施例で得られた負極を用いて、以下の通り非水電解液二次電池を作製した。この電池について上述の方法で最大放電容量及び 50 サイクル容量維持率を測定した。これらの結果を以下の表 4-1 及び表 4-2 に示す。また、実施例 4-5 ~ 4-9 について、負極製造時における第
10 2 の集電用表面層形成の際のめっき電流効率を求めた。めっき電流効率は、活物質粒子の酸素濃度が低いほど 100 % に近づく。

〔非水電解液二次電池の作製〕

対極として金属リチウムを用い、また作用極として前記で得られた負極を用い、両極をセパレーターを介して対向させた。更に非水電解液として LiPF_6 / エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合
15 溶液（1 : 1 容量比）を用いて通常の方法によって非水電解液二次電池を作製した。

表 4-1

	平均粒径 D50 μm	組成	酸素濃度		電極充放電特性	
			総酸素量 / wt%※1	最表面O/Si比※2	最大放電容量 mAh/g	50サイクル 容量維持率 %
実施例 4-1	2.5	Si80+Ni20	0.7	0.4	2500	95
実施例 4-2	2.0	Si80+Ni20	0.5	0.3	2500	97
実施例 4-3	2.0	Si80+Ni20	0.5	0.3	2500	97
実施例 4-4	2.5	Si80+Ni20	0.7	0.4	2500	95

※1 酸素ガス分析
※2 オージェ電子分光法
※3 エッチングなし

表 4-2

	平均粒径 D50 μm^{*3}	組成	酸素濃度		金属被膜 厚み μm	めっき 電流 効率 %	電極充放電特性	
			総酸素量 $\text{wt}\%^{*1}$	金属薄膜境界 O/Si 比^{*2}			最大放電容量 mAh/g	50サイクル 容量維持率 %
実施例 4-5	2.5	Si80+Ni20	0.7	0.4	0.05	85	2500	96
実施例 4-6	2.5	Si80+Ni20	0.7	0.4	0.5	88	2500	97
実施例 4-7	2.0	Si80+Ni20	0.5	0.3	0.05	87	2500	98
実施例 4-8	2.0	Si80+Ni20	0.5	0.3	0.5	90	2500	98
実施例 4-9 ^{*4}	2.0	Si80+Ni20	0.5	0.3	0.5	90	2500	98

※1 酸素ガス分析
※2 オージェ電子分光法
※3 金属被膜で被覆する前の値
※4 図 8 に示す構造の負極を作製した

表 4 - 1 及び表 4 - 2 に示す結果から明らかなように、各実施例ともに最大放電容量が高く、また容量維持率も高いことが判る。

産業上の利用可能性

本発明の非水電解液二次電池用負極では、活物質が電極の表面に露
5 出しておらず電極の内部に包埋されているので、活物質の脱落が防止
され、また充放電を繰り返しても活物質の集電性が確保される。また
、電氣的に孤立した活物質が存在することが効果的に防止され、十分
な集電性を得ることができる。この負極を用いた二次電池は、充放電
の初期段階から充放電容量が高い。また、充放電を繰り返しても劣化
10 率が低くサイクル寿命が大幅に長くなり、充放電効率も高くなる。そ
の上、心材としての導電性金属箔層、つまり従来の負極に用いられて
いた集電体を用いないので、従来の負極よりも負極全体に占める活物
質の割合を高くすることができる。その結果、単位体積当たり及び単
位重量当たりのエネルギー密度の高い二次電池用負極を得ることがで
15 きる。

請 求 の 範 囲

1. 表面が電解液と接する一対の集電用表面層と、該表面層間に介在されたりチウム化合物の形成能の高い活物質の粒子を含む少なくとも一層の活物質層とを備えていることを特徴とする非水電解液二次電池用負極。
5
2. 前記面を構成する材料が前記活物質層の厚み方向全域に亘って浸透して両面が電氣的に導通しており、電極全体が一体として集電機能を有している請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池用負極。
3. 前記表面層はその厚みが0.3～10 μm である請求の範囲第1項
10 記載の非水電解液二次電池用負極。
4. 前記表面層がリチウム化合物の形成能の低い金属材料からなる請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池用負極。
5. 前記表面層が、銅、ニッケル、鉄、コバルト又はこれらの金属の合金からなる請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池用負極。
- 15 6. 前記表面層が、電解めっきによって形成されている請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池用負極。
7. 前記表面層に、該表面層の厚さ方向へ延び且つ非水電解液の浸透が可能な微細空隙が多数形成されている請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池用負極。
- 20 8. 前記微細空隙が前記活物質層と通じ、少なくとも一方の前記表面層における前記微細空隙の平均開孔面積が0.1～50 μm^2 で且つ開孔率が0.1～20%であり、集電用の厚膜導電体を有していないこ

とを特徴とする請求の範囲第7項記載の非水電解液二次電池用負極。

9. 前記活物質の粒子がシリコン系材料又はスズ系材料の粒子からなる請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池用負極。

10. 前記活物質粒子が、シリコン又はスズ単体の粒子である請求の
5 範囲第9項記載の非水電解液二次電池用負極。

11. 前記活物質粒子が、少なくともシリコン又はスズと炭素との混合粒子であり、該混合粒子が、10～90重量%のシリコン又はスズ及び90～10重量%の炭素を含む請求の範囲第9項記載の非水電解液二次電池用負極。

10 12. 前記活物質粒子が、シリコン又はスズと金属との混合粒子であり、該混合粒子が、30～99.9重量%のシリコン又はスズ並びに0.1～70重量%のCu、Ag、Li、Ni、Co、Fe、Cr、Zn、B、Al、Ge、Sn（但し、前記粒子がスズを含む場合を除く）、Si（但し、前記粒子がシリコンを含む場合を除く）、In、
15 V、Ti、Y、Zr、Nb、Ta、W、La、Ce、Pr、Pd及びNdからなる群から選択される1種類以上の元素を含む請求の範囲第9項記載の非水電解液二次電池用負極。

13. 前記活物質粒子が、シリコン化合物又はスズ化合物の粒子であり、該シリコン化合物又はスズ化合物の粒子が、30～99.9重量%
20 のシリコン又はスズ並びに0.1～70重量%のCu、Ag、Li、Ni、Co、Fe、Cr、Zn、B、Al、Ge、Sn（但し、前記粒子がスズを含む場合を除く）、Si（但し、前記粒子がシリコンを含む場合を除く）、In、V、Ti、Y、Zr、Nb、Ta、W、La、Ce、Pr、Pd及びNdからなる群から選択される1種類以上

の元素を含む請求の範囲第9項記載の非水電解液二次電池用負極。

14. 前記活物質粒子が、シリコン化合物又はスズ化合物の粒子と金属粒子との混合粒子であり、

前記混合粒子は、30～99.9重量%のシリコン化合物又はスズ化合物の粒子並びに0.1～70重量%のCu、Ag、Li、Ni、Co、Fe、Cr、Zn、B、Al、Ge、Sn（但し、前記化合物の粒子がスズを含む場合を除く）、Si（但し、前記化合物の粒子がシリコンを含む場合を除く）、In、V、Ti、Y、Zr、Nb、Ta、W、La、Ce、Pr、Pd及びNdからなる群から選択される1種類以上の元素の粒子を含み、

前記化合物の粒子は、30～99.9重量%のシリコン又はスズ並びに0.1～70重量%のCu、Ag、Li、Ni、Co、Fe、Cr、Zn、B、Al、Ge、Sn（但し、前記化合物の粒子がスズを含む場合を除く）、Si（但し、前記化合物の粒子がシリコンを含む場合を除く）、In、V、Ti、Y、Zr、Nb、Ta、W、La、Ce、Pr、Pd及びNdからなる群から選択される1種類以上の元素を含む請求の範囲第9項記載の非水電解液二次電池用負極。

15. 前記活物質粒子が、シリコン単体又はスズ単体の粒子の表面に金属が被覆されてなる粒子であり、該金属がCu、Ag、Ni、Co、Fe、Cr、Zn、B、Al、Ge、Sn（但し、前記粒子がスズを含む場合を除く）、Si（但し、前記粒子がシリコンを含む場合を除く）、In、V、Ti、Y、Zr、Nb、Ta、W、La、Ce、Pr、Pd及びNdからなる群から選択される1種類以上の元素であり、該粒子が30～99.9重量%のシリコン又はスズ及び0.1～70重量%の該金属を含む請求の範囲第9項記載の非水電解液二次電池用

負極。

1 6 . 前記活物質粒子がシリコンを含み、平均粒径 (D_{50}) が $0.1 \sim 10 \mu m$ であり、

5 前記活物質粒子は、酸素の濃度が 2.5 重量%未満で且つ最表面におけるシリコンの濃度が酸素の濃度の $1/2$ 超である請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池用負極。

1 7 . 前記活物質粒子は、その最大径が $50 \mu m$ 以下である請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池用負極。

1 8 . 前記活物質層が、前記活物質の粒子を含む導電性スラリーを塗
10 布して形成されている請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池用負極。

1 9 . 厚さ方向の中央部に、心材としての導電性金属箔層を備えておらず、全体の厚みが $2 \sim 50 \mu m$ である請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池用負極。

15 2 0 . 厚さ方向の中央部に、心材としての導電性金属箔層を備え、該金属箔層の各面に前記活物質層がそれぞれ形成されており、更に各活物質層を被覆する前記集電用表面層がそれぞれ形成されており、全体の厚みが $10 \sim 100 \mu m$ である請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池用負極。

20 2 1 . 請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池用負極の製造方法であって、

キャリア箔上に活物質の粒子を含む導電性スラリーを塗布して活物質層を形成し、

該活物質層が形成された該キャリア箔を、金属材料を含むめっき浴中に浸漬して電解めっきを行い、該活物質層を含む電極を形成し、

然る後、該電極を該キャリア箔から剥離分離することを特徴とする非水電解液二次電池用負極の製造方法。

- 5 2 2 . 前記キャリア箔上に前記活物質層を形成するに先立ち、該キャリア箔上にリチウム化合物の形成能の低い金属材料を電解めっきして一方の集電用表面層を形成し、該集電用表面層の上に前記活物質層を形成し、該活物質層の上にリチウム化合物の形成能の低い金属材料を電解めっきして他方の集電用表面層を形成し、然る後、前記キャリア箔を前記一方の集電用表面層から剥離分離する請求の範囲第 2 1 項記載の非水電解液二次電池用負極の製造方法。
- 10

2 3 . 前記一方の集電用表面層を形成するに先立ち、該集電用表面層の構成材料と異質の材料からなる被覆体を、前記キャリア箔上に 0 . 0 0 1 ~ 1 μ m の厚さで形成し、

- 15 その上に前記集電用表面層の構成材料を電解めっきによって電析させて該集電用表面層を形成する請求の範囲第 2 2 項記載の非水電解液二次電池用負極の製造方法。

2 4 . 請求の範囲第 1 項記載の非水電解液二次電池用負極の製造方法であって、

- 20 表面に多数の陽イオン交換基を有するキャリア樹脂を金属イオン含有液で処理して該陽イオン交換基の金属塩を生成させ、該金属塩を還元してキャリア樹脂の前記表面に触媒核となる前記金属の被膜を形成し、該被膜上にリチウム化合物の形成能の低い金属材料を電解めっきして一方の集電用表面層を形成し、該集電用表面層の上に活物質の粒子を含む導電性スラリーを塗布して活物質層を形成し、該活物質層の上にリチウム化合物の形成能の低い金属材料を電解めっきして他方の
- 25

集電用表面層を形成し、然る後、前記キャリア樹脂を剥離又は溶解により前記一方の集電用表面層から分離することを特徴とする非水電解液二次電池用負極の製造方法。

25. 請求の範囲20記載の非水電解液二次電池用負極の製造方法であって、

導電性金属箔の各面に活物質の粒子を含む導電性スラリーを塗布して活物質層をそれぞれ形成し、

該活物質層が形成された該導電性金属箔を、リチウム化合物の形成能の低い金属材料を含むめっき浴中に浸漬して電解めっきを行うことを特徴とする非水電解液二次電池用負極の製造方法。

26. 請求の範囲第1項記載の非水電解液二次電池用負極を備えた非水電解液二次電池。

Fig.1

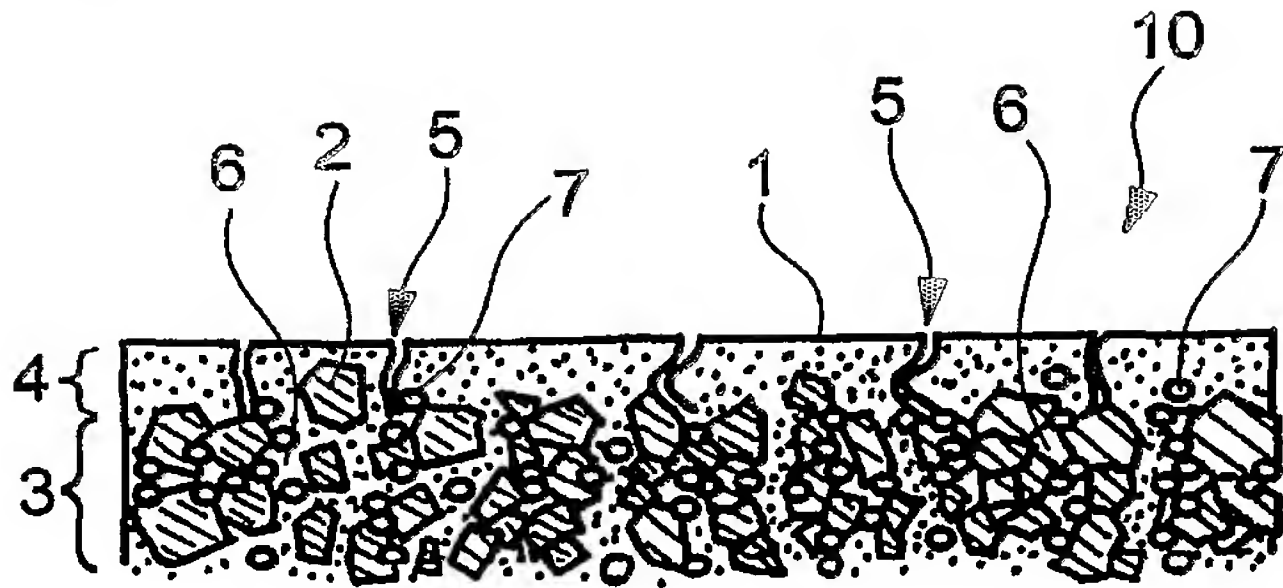


Fig.4(a)

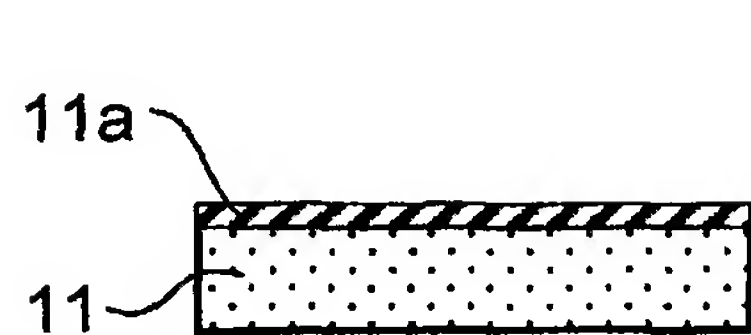


Fig.4(b)

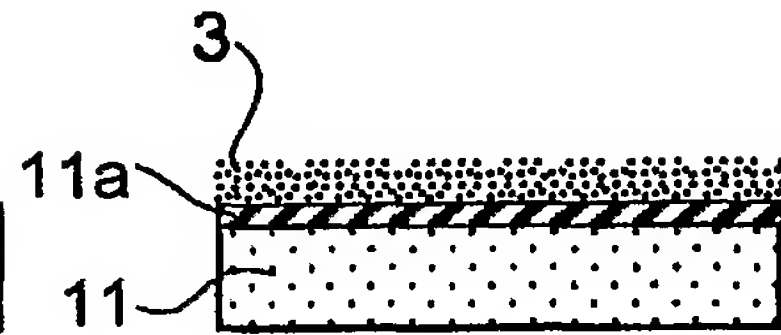


Fig.4(c)

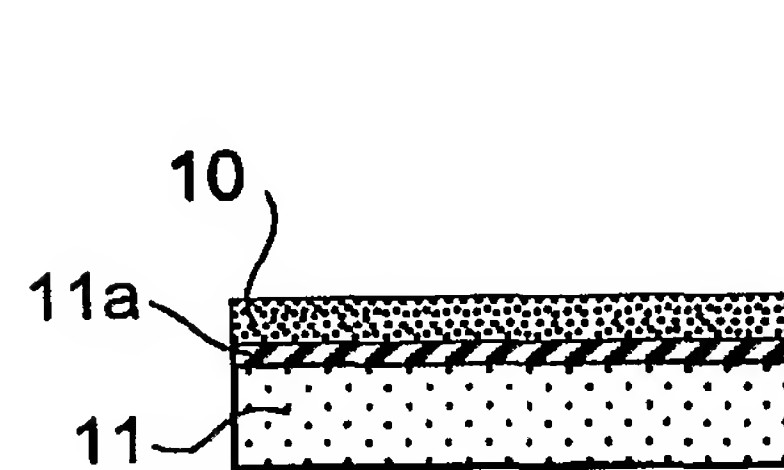


Fig.4(d)

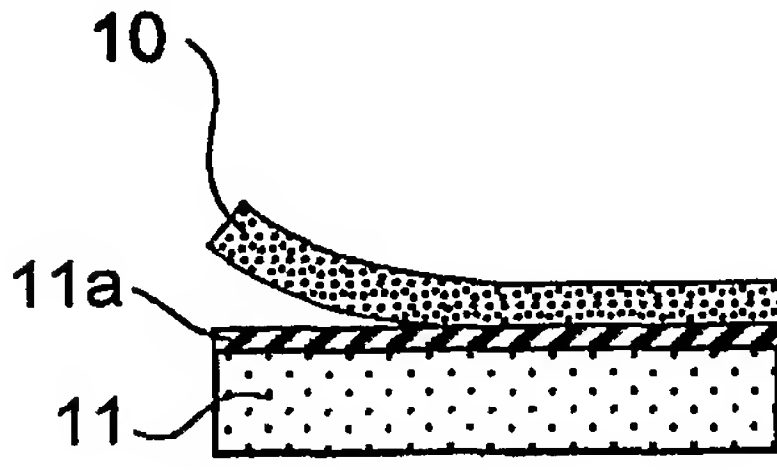


Fig.6(a)

Fig.6(b)

Fig.6(c)

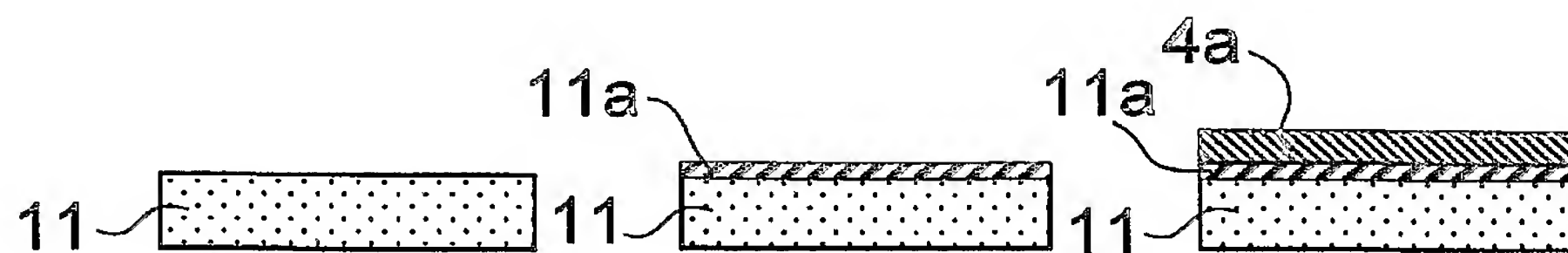


Fig.6(d)

Fig.6(e)

Fid.6(f)

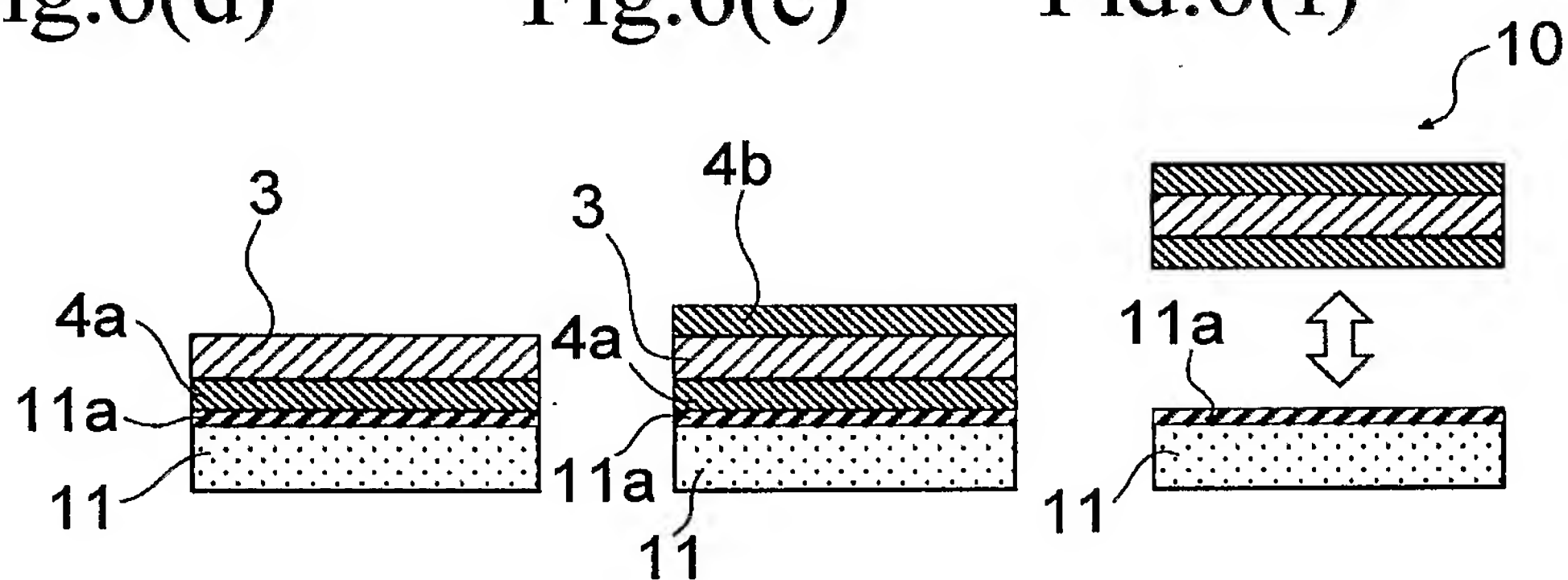


Fig.7(a)

Fig.7(b)

Fig.7(c)

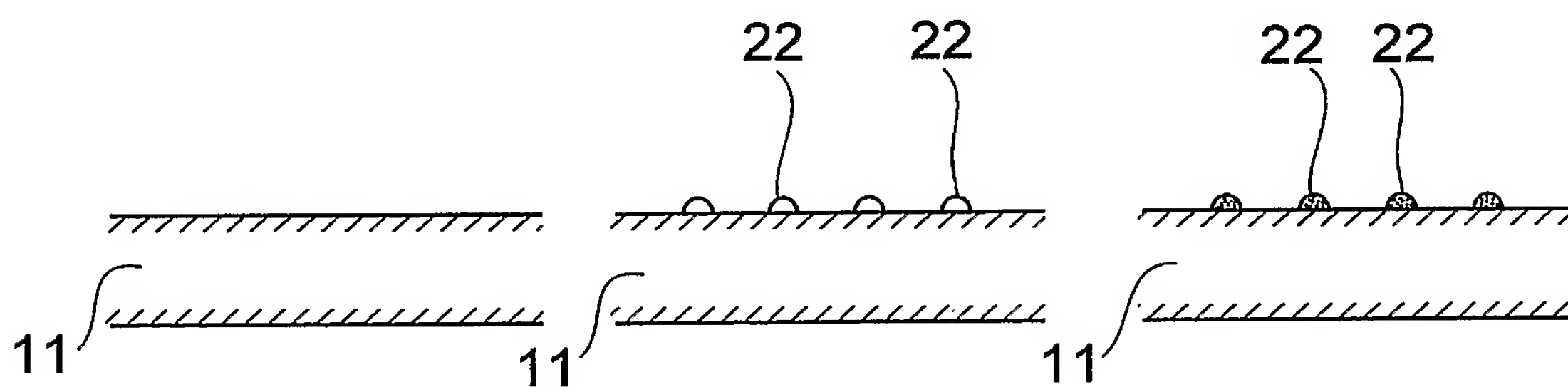
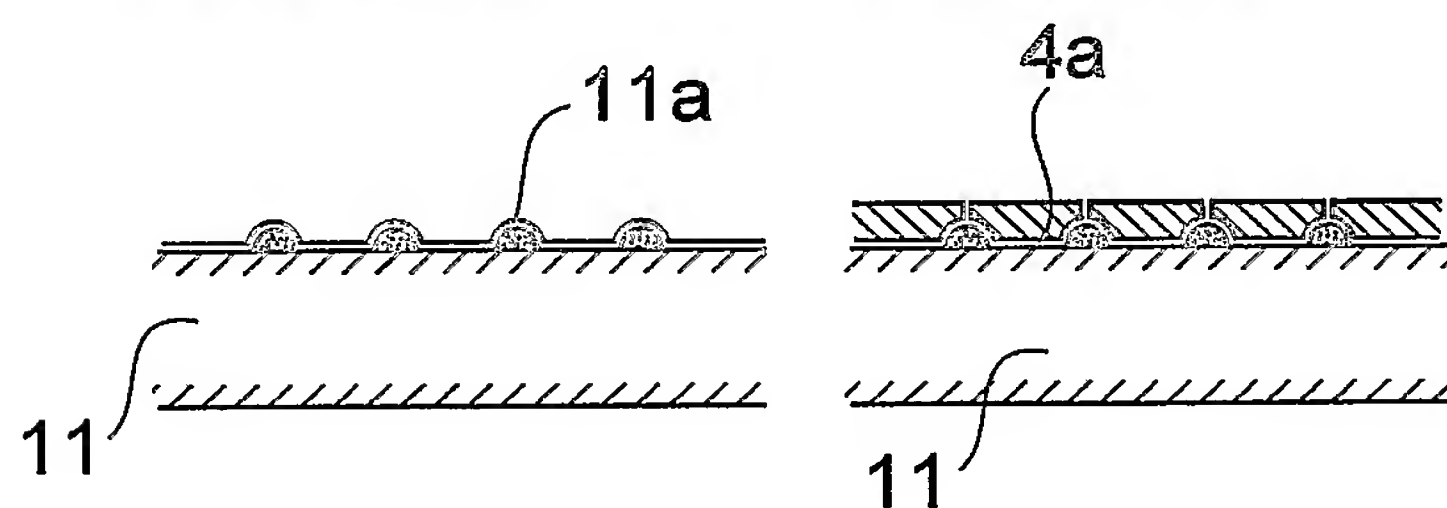


Fig.7(d)

Fig.7(e)



3/8

Fig.8

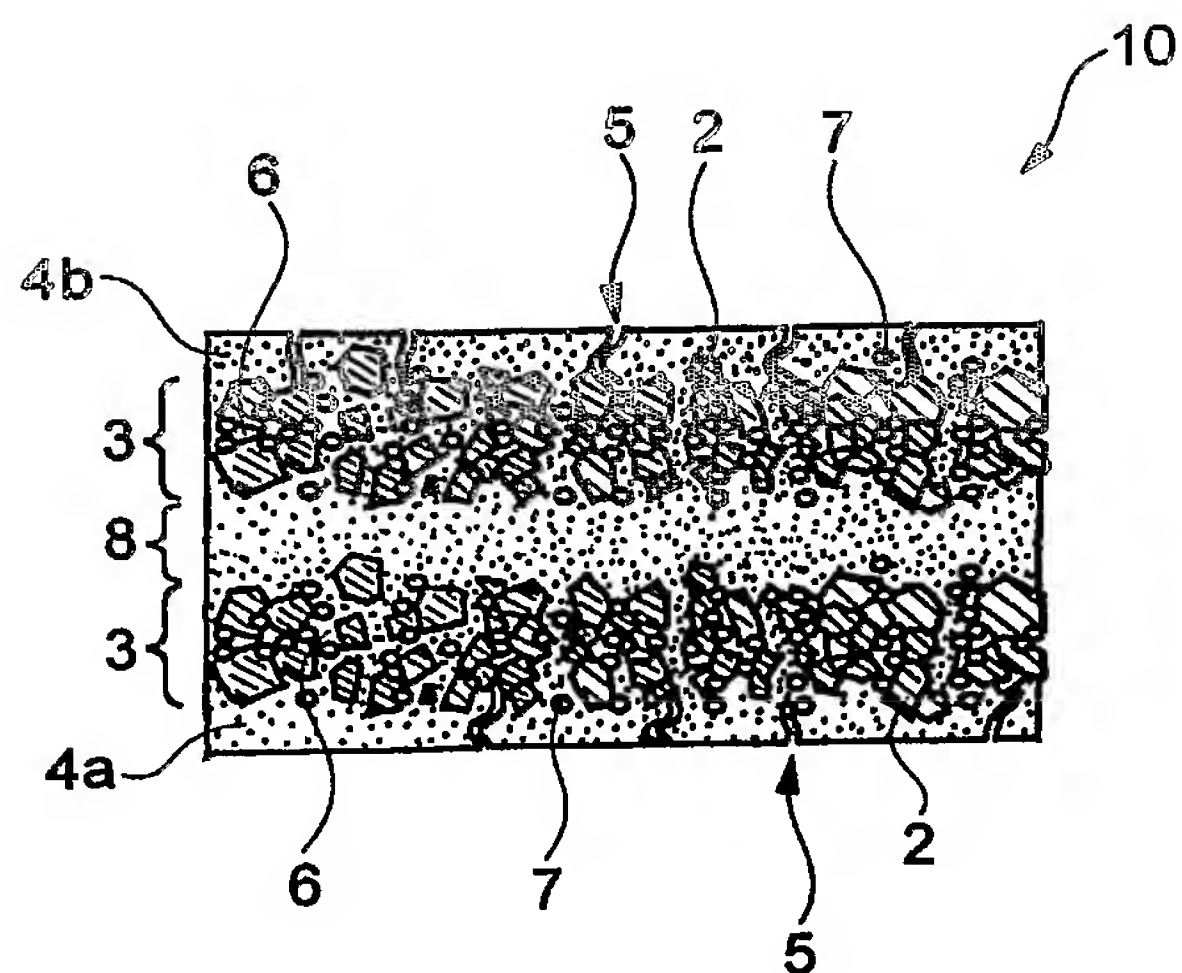


Fig.11(a)

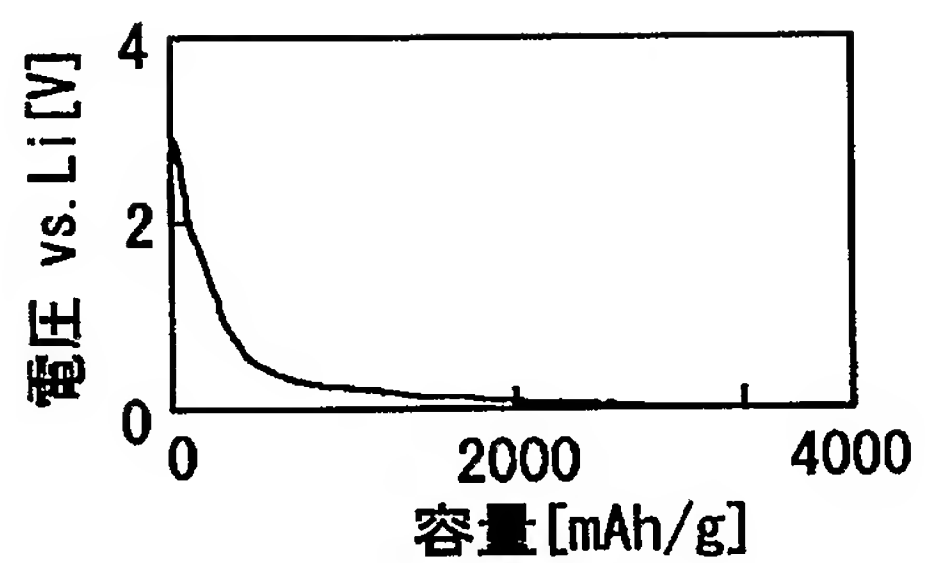


Fig.11(b)

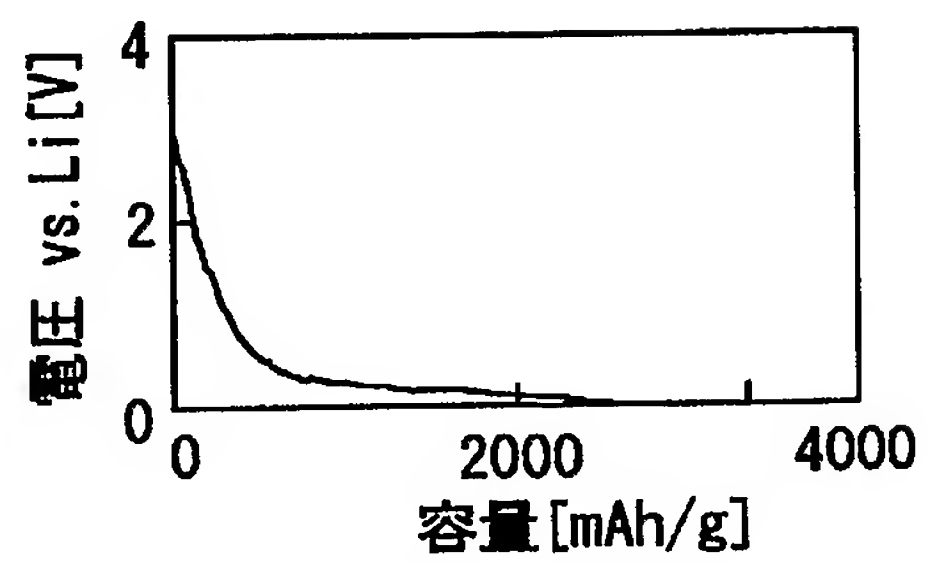


Fig.12

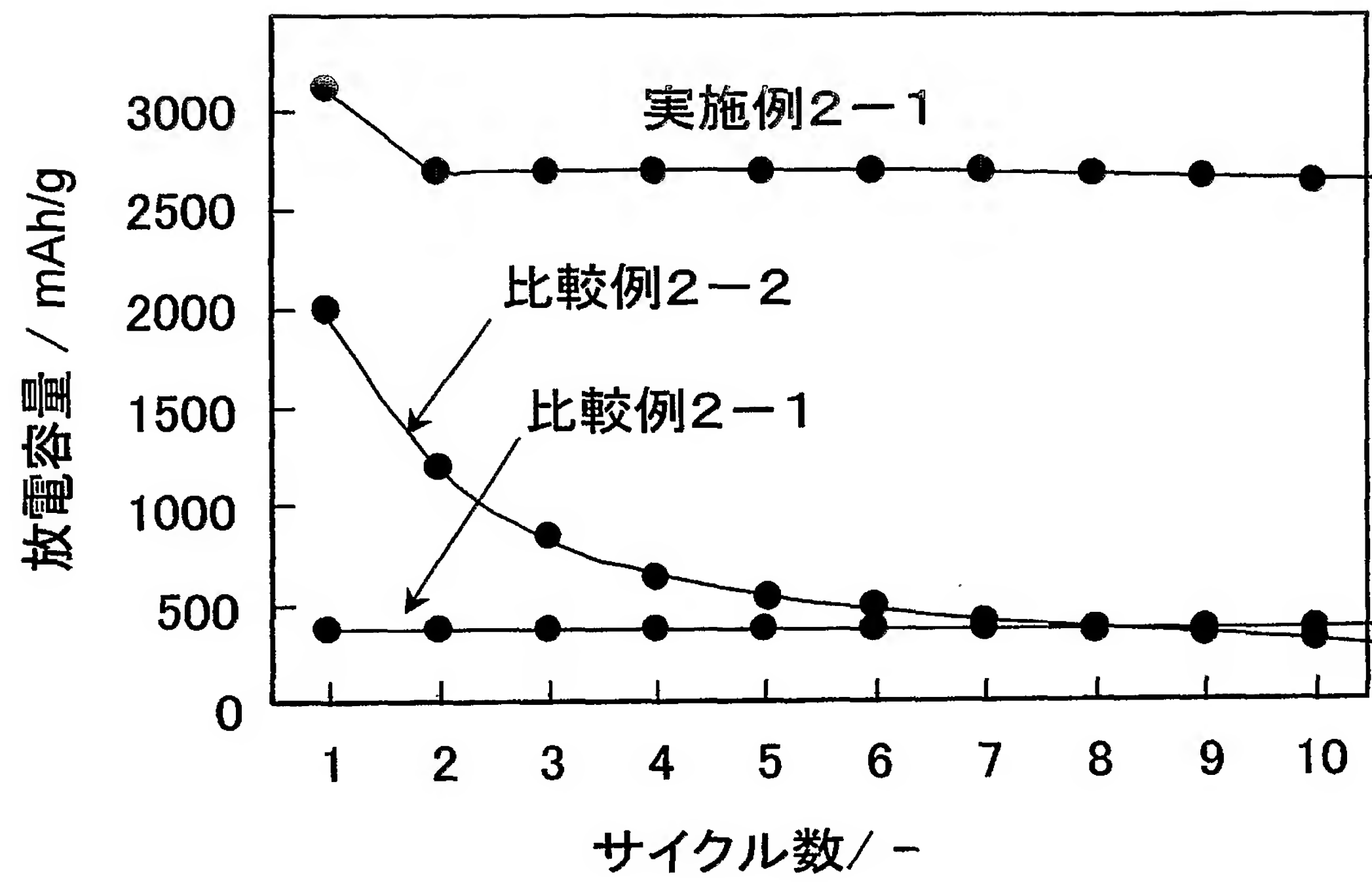


Fig.2

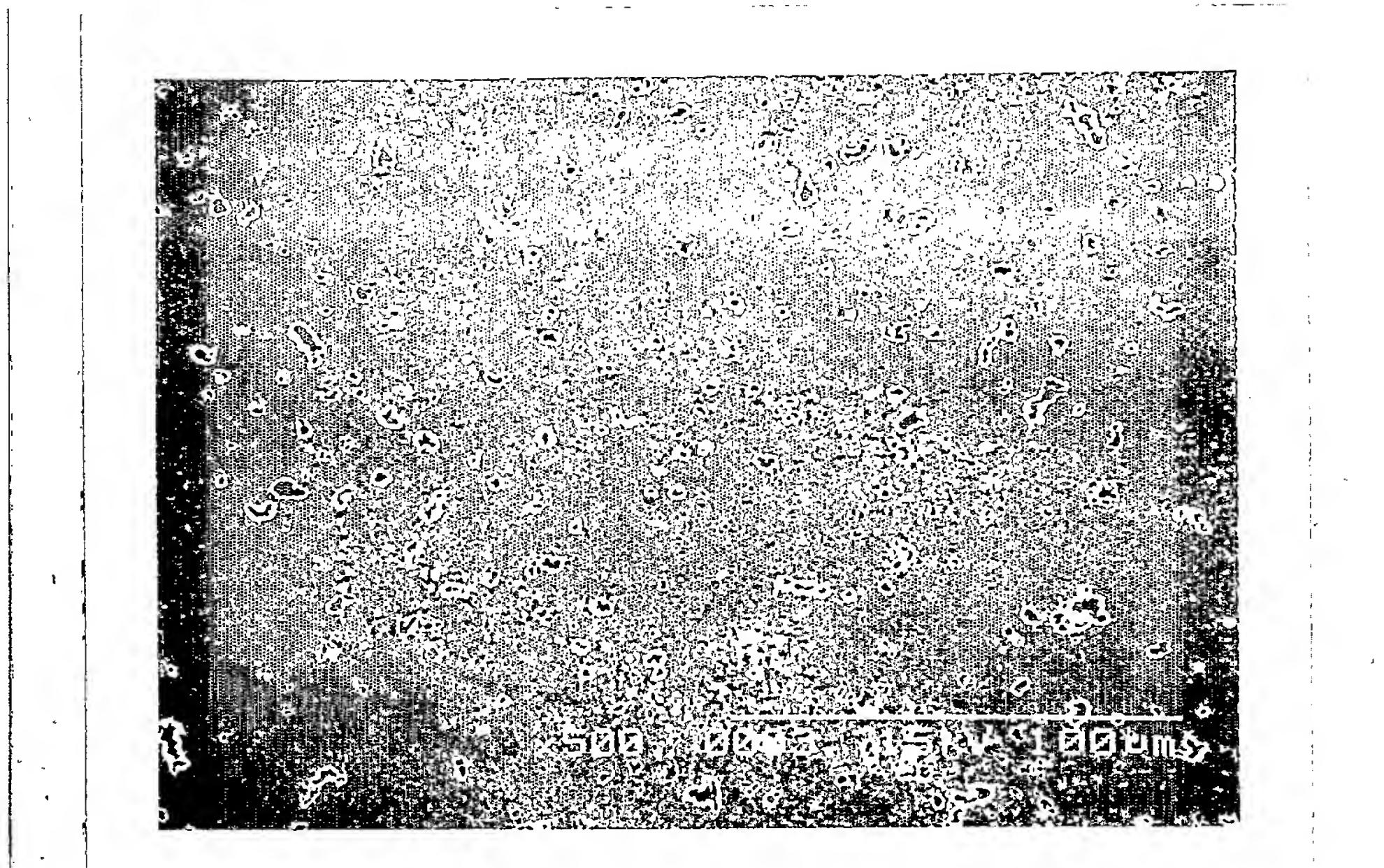


Fig.3

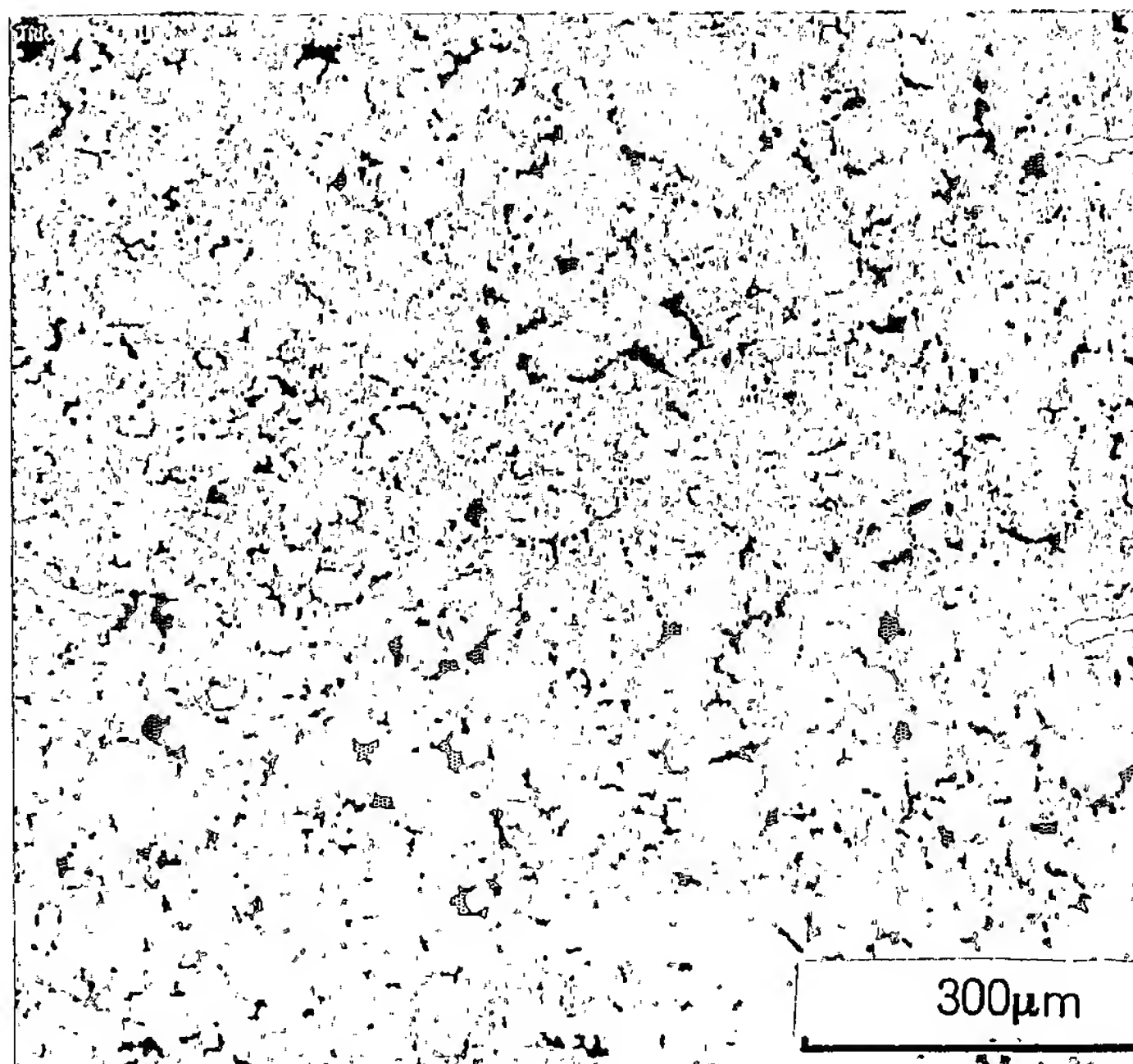


Fig.5(a)

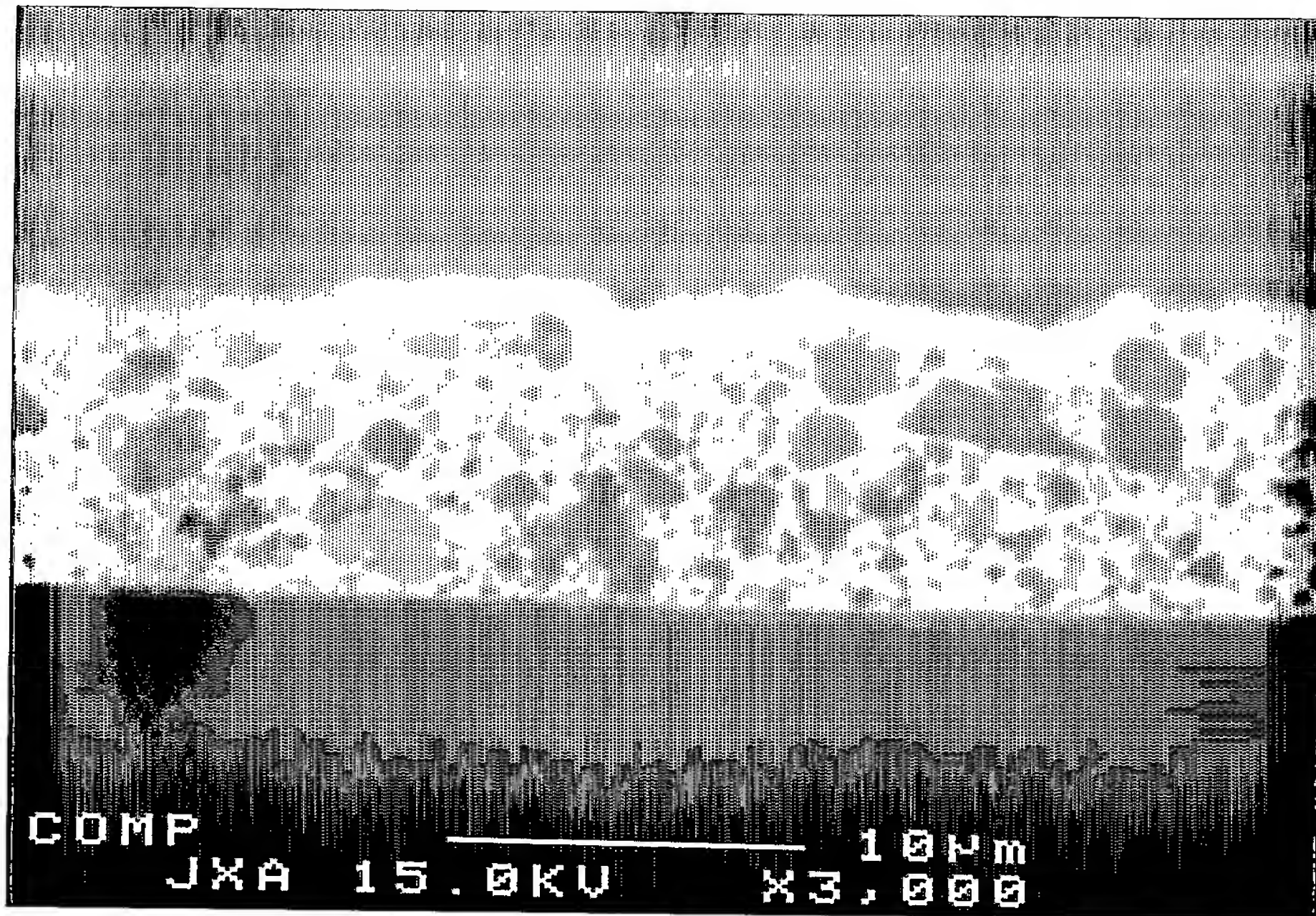


Fig.5(b)

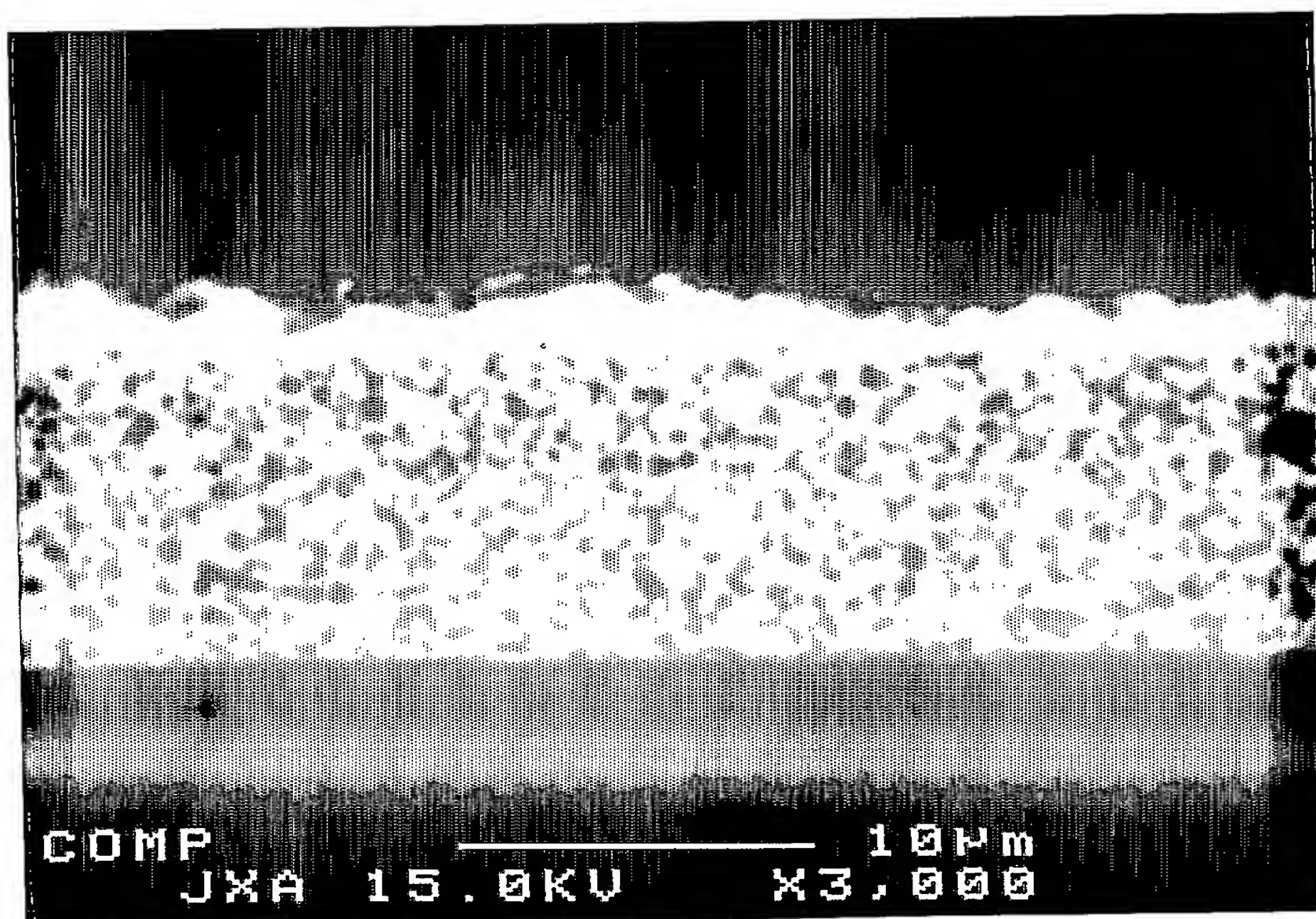


Fig.9

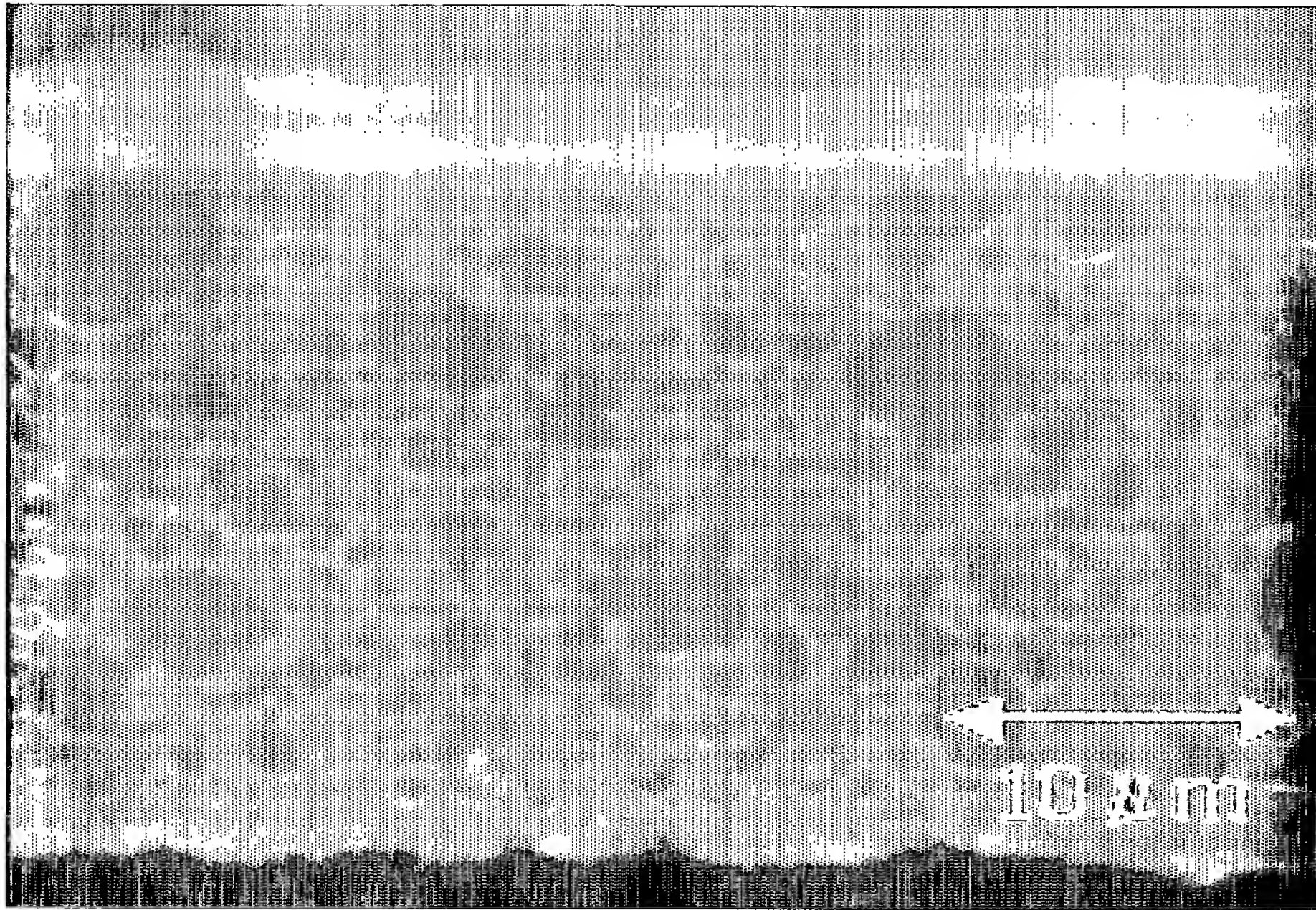


Fig.10(a)

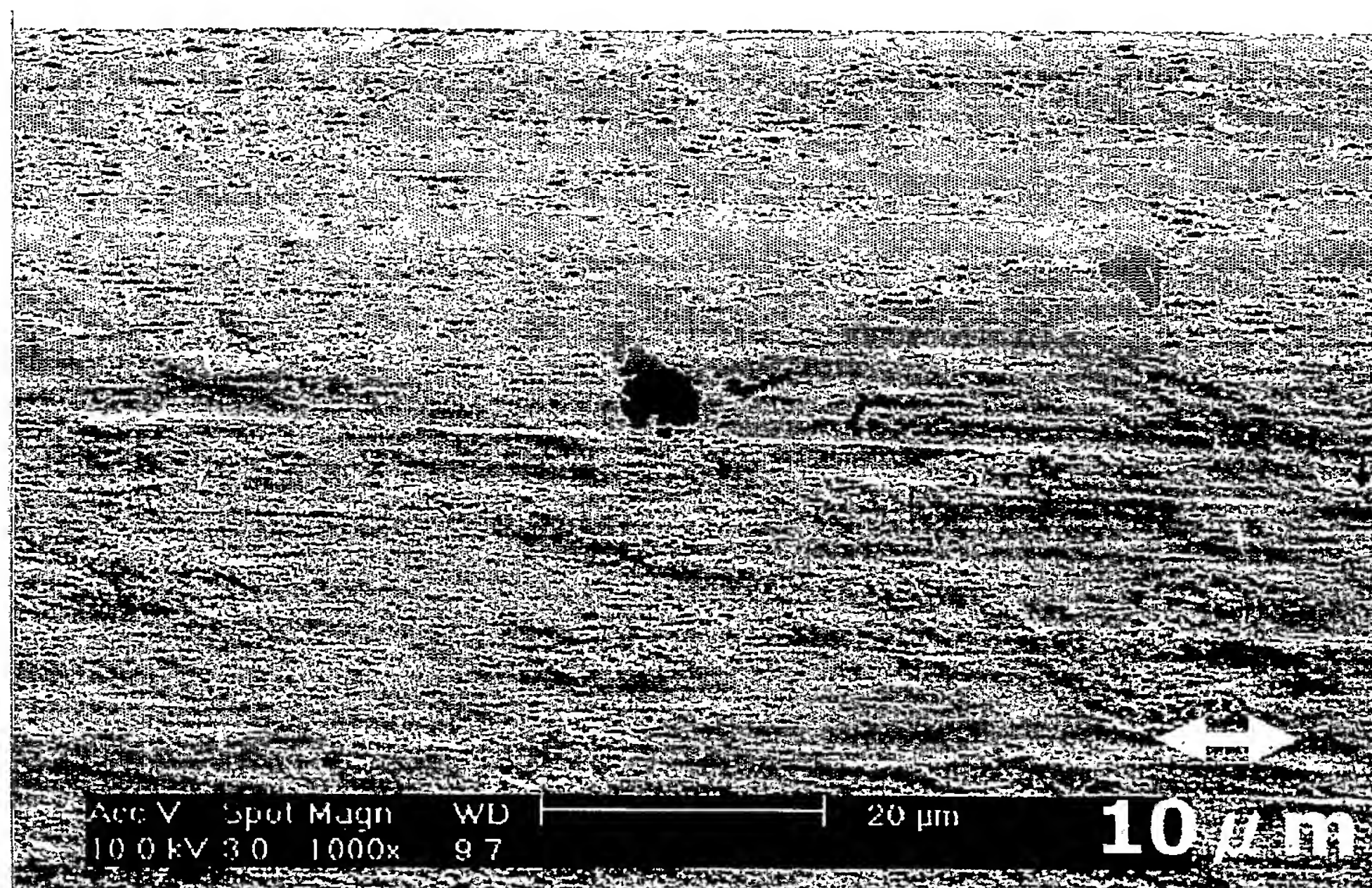
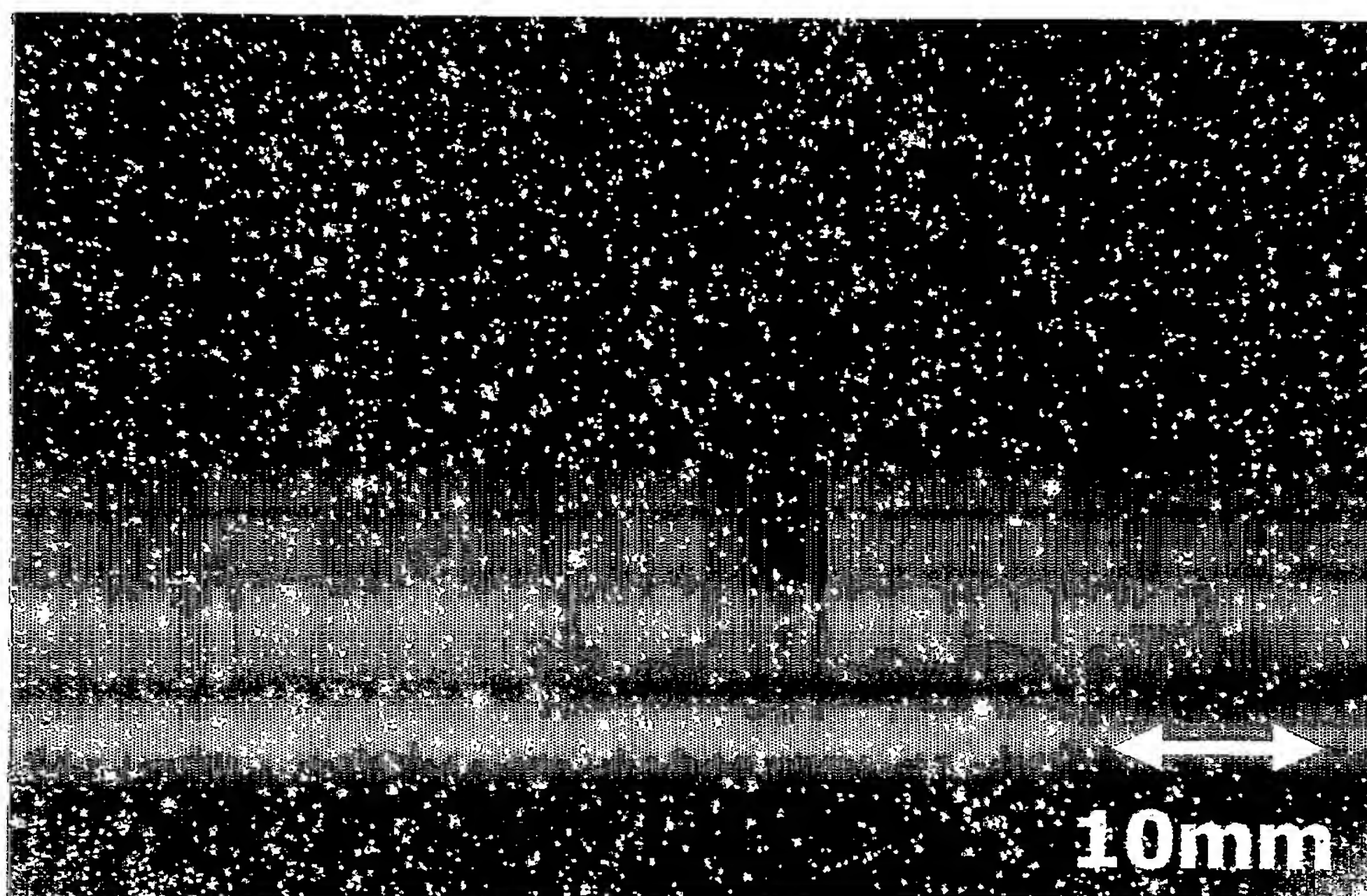


Fig.10(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16186

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M4/02, H01M4/38, H01M4/04, H01M10/40, H01M4/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/00-4/04, H01M4/36-4/62, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 08-050922 A (Canon Inc.), 20 February, 1996 (20.02.96), Full text	1, 2, 4-6, 9-15, 18-20, 26
Y	& EP 690517 A1 & US 6051340 A	1-26
Y	JP 2002-289178 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 04 October, 2002 (04.10.02), Full text & US 2002/168572 A	1-26
Y	WO 02/21616 A1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 14 March, 2002 (14.03.02), Full text & AU 8256901 A & EP 1335438 A1	1-26

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
13 April, 2004 (13.04.04)

Date of mailing of the international search report
27 April, 2004 (27.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16186

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 08-171901 A (Canon Inc.), 02 July, 1996 (02.07.96), Claim 1 & EP 709907 A1 & US 5698339 A	7, 8
Y	JP 11-135120 A (Kao Corp.), 21 May, 1999 (21.05.99), Claims 1 to 7 (Family: none)	11-15, 17
Y	JP 08-250113 A (Honjo Kinzoku Kabushiki Kaisha), 27 September, 1996 (27.09.96), Claim 1 (Family: none)	21-25
Y	JP 08-124579 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 17 May, 1996 (17.05.96), Claims 1 to 4 (Family: none)	21-25
Y	JP 2001-073159 A (Nippon Rironaru Kabushiki Kaisha), 21 March, 2001 (21.03.01), Claims 1, 2 (Family: none)	24
A	WO 01/039303 A1 (Moltech Corp.), 31 May, 2001 (31.05.01), & JP 2003-515892 A & EP 1234348 A1 & EP 1236231 A1 & US 2002/12846 A1	1-26
A	JP 2002-015729 A (Toshiba Corp.), 18 January, 2002 (18.01.02), (Family: none)	1-26
A	JP 2002-042783 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 08 February, 2002 (08.02.02), & US 2002/34687 A1	1-26
A	JP 08-213008 A (Canon Inc.), 20 August, 1996 (20.08.96), & EP 715366 A1 & US 6063142 A	1-26
A	JP 08-037000 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 06 February, 1996 (06.02.96), (Family: none)	1-26

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ H01M4/02, H01M4/38, H01M4/04, H01M10/40, H01M4/64		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ H01M4/00-4/04, H01M4/36-4/62 H01M10/40		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 08-050922 A (キャノン株式会社), 1996. 02. 20, 全文 & EP 690517 A1 & US 6051340 A	1, 2, 4-6, 9-15, 18-20, 26 1-26
Y	JP 2002-289178 A (三洋電機株式会社), 2002. 10. 04, 全文 & US 2002/168572 A	1-26
Y	WO 02/21616 A1 (三洋電機株式会社), 2002. 03. 14, 全文 & AU 8256901 A & EP 1335438 A1	1-26
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 13. 04. 2004	国際調査報告の発送日 27. 4. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 天野 斉	4 X 9151
電話番号 03-3581-1101 内線 3477		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 08-171901 A (キャノン株式会社), 1996. 07. 02, 請求項1 & EP 709907 A1 & US 5698339 A	7, 8
Y	J P 11-135120 A (花王株式会社), 1999. 05. 21, 請求項1-7 (ファミリーなし)	11-15, 17
Y	J P 08-250113 A (本城金属株式会社), 1996. 09. 27, 請求項1 (ファミリーなし)	21-25
Y	J P 08-124579 A (住友電気工業株式会社), 1996. 05. 17, 請求項1-4 (ファミリーなし)	21-25
Y	J P 2001-073159 A (日本リーロナル株式会社), 2001. 03. 21, 請求項1, 2 (ファミリーなし)	24
A	WO 01/039303 A1 (モルテック・コーポレーション), 2001. 05. 31 & J P 2003-515892 A & EP 1234348 A1 & EP 1236231 A1 & US 2002/12846 A1	1-26
A	J P 2002-015729 A (株式会社東芝), 2002. 01. 18 (ファミリーなし)	1-26
A	J P 2002-042783 A (三洋電機株式会社), 2002. 02. 08 & US 2002/34687 A1	1-26
A	J P 08-213008 A (キャノン株式会社), 1996. 08. 20 & EP 715366 A1 & US 6063142 A	1-26
A	J P 08-037000 A (三菱電線工業株式会社), 1996. 02. 06 (ファミリーなし)	1-26